

УДК 678.01 : 53

**НЕКОТОРЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПОСОБЫ ОЦЕНКИ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ПОЛИМЕРОВ**

*B. F. Гачковский*

При изучении спектров флуоресценции линейных полимеров были обнаружены закономерные изменения в структуре и интенсивности спектров, зависящие от длины цепи полимера или, что то же, от величины его молекулярного веса [1]. Эти закономерности оказались присущи твердым и жидким полимерам, а также растворам полимеров.

В связи с этой работой представилась возможность предложить три флуоресцентных способа оценки молекулярных весов полимеров в любом их состоянии: твердом, жидким и в растворах. Способы основаны на изменении интенсивности флуоресценции, положения максимума флуоресценции и отношения интенсивностей двух полос в спектре флуоресценции в зависимости от молекулярного веса полимера.

**Способ оценки молекулярного веса полимера по изменению интегральной интенсивности спектра флуоресценции или интенсивности одной из его полос.** Было установлено, что с увеличением молекулярного веса падает интегральная интенсивность, т. е. интенсивность всех полос спектра флуоресценции полимера [1, 2]. У большой части линейных полимеров наибольшее падение интенсивности имеет место в области спектра 400—500 мкм, а именно для сине-фиолетовых полос флуоресценции. Поэтому для таких полимеров способ оценки молекулярных весов по изменению интенсивности полос флуоресценции в сине-фиолетовой области спектра должен обладать наибольшей чувствительностью. Однако это не исключает возможности оценки молекулярных весов и по изменению интенсивности любой другой полосы. Из этих же работ [1, 2] видно, что для различных полимеров интенсивность их флуоресценции падает с увеличением молекулярного веса по характерной для них закономерности. На рис. 1 построены графики зависимости уменьшения интенсивности с увеличением

**Интенсивности флуоресценции П-о-КЭФМА, П-н-КЭФМА и полиакрилонитрила  
в зависимости от величины молекулярного веса**

П-о-КЭФМА				П-н-КЭФМА				Полиакрилонитрил		Полиакрилонитрил, высаженный из рас- твора в диметилформ- амиде	
молеку- лярный вес	$I_{408}$	$I_{600}$	$\frac{I_{408}}{I_{600\text{CP}}}$	молеку- лярный вес	$I_{434}$	$I_{600}$	$\frac{I_{434}}{I_{600\text{CP}}}$	молекуля- рный вес	$I_{434}$	молекуля- рный вес	$I_{410}$
$26 \cdot 10^3$	3,18	0,16	21,9	$220 \cdot 10^3$	2,16	0,68	3,20	$100 \cdot 10^3$	2,90	$89 \cdot 10^3$	1,48
$10^3$	2,74	0,10	27,4	$355 \cdot 10^3$	1,79	0,47	3,81	$126 \cdot 10^3$	1,96	$126 \cdot 10^3$	1,45
$12160 \cdot 10^3$	2,56	0,08	32,0	$590 \cdot 10^3$	1,42	0,29	4,90	$160 \cdot 10^3$	1,83	$160 \cdot 10^3$	1,37
$15900 \cdot 10^3$	2,38	0,06	39,7	$870 \cdot 10^3$	1,16	0,20	5,80	$180 \cdot 10^3$	1,74	$180 \cdot 10^3$	1,21

молекулярного веса для полистирола в двух областях спектра его флуоресценции ( $\sim 428$  и  $\sim 600$  мк). Этот график и является калибровочным графиком, который может служить для оценки молекулярного веса полистирола данной марки по падению интенсивности его флуоресценции.

Точно таким же образом для различных фракций полимеров поли-*пара*-карбэтоксифенилметакриламида (П-*n*-КЭФМА) и поли-*ортого*-карбэтоксифенилметакриламида (П-*o*-КЭФМА) (см. таблицу) построены калибровочные графики для интенсивностей двух областей спектра их флуоресценции как функций молекулярного веса. Полученные зависимости представлены на рис. 2. По этим графикам, например по интенсивности полосы  $\sim 434$  мк, можно оценить неизвестный молекулярный вес любой фракции П-*n*-КЭФМА.

На рис. 3 показаны калибровочные графики для полиакрилонитрилов, составленные по данным таблицы. Для этих полимеров, не претерпевших никаких изменений, например не подвергавшихся в какой-либо степени пиролизу или необратимому взаимодействию с растворителем [1], изменение интенсивности с молекулярным весом имеет прямолинейный характер (прямая — 434 мк). Как только наступают в цепи полимера структурные изменения, вызванные молекулами растворителя (диметилформамида), прямолинейный характер резко меняется и возникает кривая, вид которой изображен на том же рисунке.

Таким образом, по экспериментально полученным зависимостям можно оценить неизвестный молекулярный вес данного полимера. Для этого необходимо только измерить интенсивность в любой области спектра флуоресценции или общую интенсивность всей флуоресценции и по соответствующему калибровочному графику по измеренной интенсивности найти отвечающее ей значение молекулярного веса.

Рис. 1. Падение интенсивности флуоресценции полистирола у  $428$  мк (1) и  $600$  мк (2) с увеличением его молекулярного веса

Для этого необходимо только измерить интенсивность в любой области спектра флуоресценции или общую интенсивность всей флуоресценции и по соответствующему калибровочному графику по измеренной интенсивности найти отвечающее ей значение молекулярного веса.

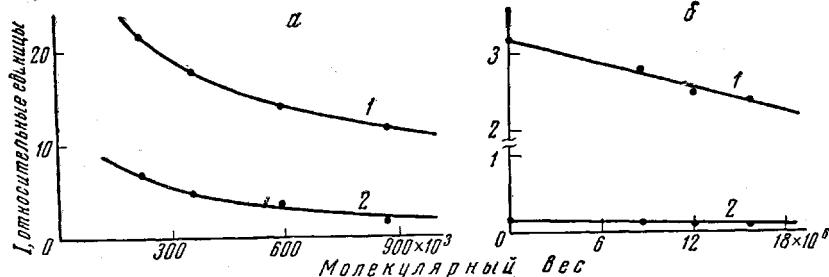


Рис. 2. Падение интенсивности флуоресценции  
а — П-*n*-КЭФМА у  $434$  (1) и  $600$  мк (2) и б — П-*o*-КЭФМА у  $408$  (1) и  $600$  мк (2)  
с увеличением его молекулярного веса

Ввиду того что при данном способе молекулярные веса оцениваются при помощи ранее полученного калибровочного графика, как некоторой функции интенсивности свечения от молекулярного веса, условия определения интенсивности и условия возбуждения флуоресценции полимера должны быть идентичны условиям, при которых строился калибровочный график. Это относится и к другим описанным ниже способам оценки молекулярных весов полимеров. Важно подчеркнуть, что этот способ тре-

бует обязательной стабилизации возбуждения флуоресценции полимера или применения методики, исключающей колебания во времени интенсивности ультрафиолетового света.

**Способ оценки молекулярных весов полимеров по смещению максимума интенсивности их флуоресценции.** В работе [1] в спектрах флуоресценции исследованных полимеров был обнаружен в той или иной степени красный сдвиг максимума интенсивности флуоресценции. На рис. 4 и 5 приведены микрофотограммы сине-фиолетовых полос исходных полистиролов и полиметилметакрилата и этих же продуктов, полученных с различными молекулярными весами в результате их деструкции на вибрационной мельнице. Исходные полимеры, как и продукты их деструкции, были заводского происхождения и не представляли собой строго определенных фракций, т. е. характеризовались широкой кривой распределения молекулярных весов. Несмотря на размытость полос флуоресценции, обусловленную в значительной мере этой причиной, и связанную с этим неточность определения положений максимумов на микрофотограммах, все же виден ясно выраженный систематический и закономерный их сдвиг. Это показывает, с одной стороны, что примеси маскируют описываемые в данной работе эффекты, с другой, что эти эффекты достаточно хорошо обнаруживаются и на промышленных полимерных продуктах, несмотря на их загрязненность.

Рассматривая микрофотограммы спектров флуоресценции различных полимеров (см. работу [1]), мы видим также, что смещение максимума интенсивности для каждого вида полимера имеет свою характерную для него зависимость, которой можно воспользоваться для оценки молекулярного веса. На рис. 6 показаны прямые такой зависимости для полистиролов, ПКЭФМА и полиметилметакрилатов, являющихся калибровочными графиками, по которым могут быть оценены в эквивалентных условиях опыта неизвестные молекулярные веса данных полимеров.

**Способ оценки молекулярных весов полимеров по изменению отношения интенсивностей двух полос в спектре их флуоресценции.** Как было показано в работах [1, 2], интенсивность всех полос спектра флуоресценции полимера с увеличением молекулярного веса падает в различной степени. При этом отношение интенсивностей двух каких-либо полос, например полосы в сине-фиолетовой области к одной из полос в красной области спектра, закономерно уменьшается. Для каждого вида полимера эта закономерность различна. Поэтому, зная такую закономерность, можно по ней и по измеренному отношению оценить неизвестный молекулярный вес данного полимера.

Представленный на рис. 7, а калибровочный график построен по данным спектральных измерений, проведенных для полистиролов. На рис. 7, б и в показаны такие же графики для П-*n*-КЭФМА и П-*o*-КЭФМА.

### Обсуждение результатов

Из полученных данных следует, что для каждого флуоресцирующего полимера можно построить один из трех описанных выше калибровочных графиков, который наиболее выгодно использовать для определения молекулярного веса этого полимера. Тогда по полученному графику для

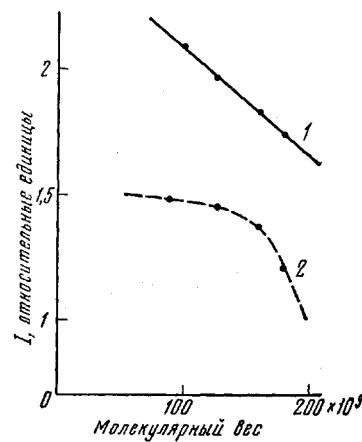


Рис. 3. Падение интенсивности флуоресценции полиакрилонитрилов:

1 — 434, 2 — 440 мк

данного полимера всегда можно найти неизвестный молекулярный вес любого такого же продукта, полученного идентичным методом его синтеза.

Выбор способа определения молекулярного веса зависит от индивидуальных флуоресцентных свойств самого полимера. В зависимости от этих свойств один из трех описанных выше способов может оказаться наиболее удобным для одного полимера, остальные — для других. Так,

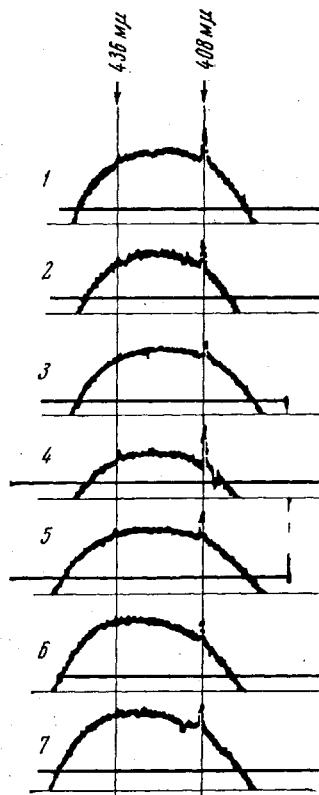


Рис. 4

Рис. 4. Микрофотограммы сине-фиолетовых полос флуоресценции полистиролов со средними молекулярными весами:

1 — 50 000; 2 — 100 000; 3 — 117 000; 4 — 138 000; 5 — 180 000;  
6 — 250 000 и 7 — 300 000. Положение их максимумов соответственно  
(мк): 1 — 418,5; 2 — 420,5; 3 — 422,5; 4 — 424,0; 5 — 427,0;  
6 — 429,5 и 7 — 431,5

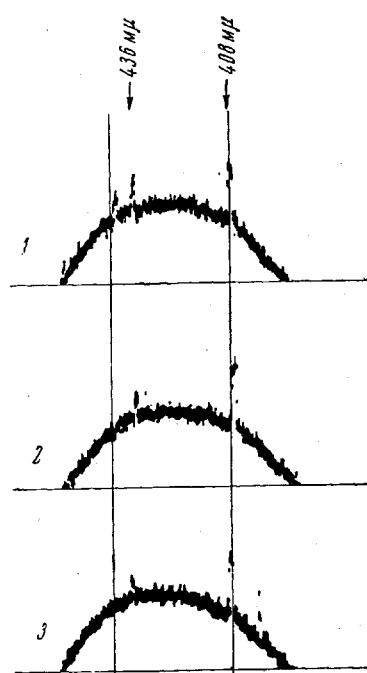


Рис. 5

Рис. 5. Микрофотограммы сине-фиолетовых полос флуоресценции полиметилметакрилатов со средними молекулярными весами:

1 — 180 000; 2 — 450 000 и 3 — 1 400 000. Положение их максимумов  
соответственно (мк): 1 — 427,5; 2 — 428,5 и 3 — 432,5

например, для полимеров с непрерывным сопряжением в цепях совершение неприменимы способы оценки молекулярных весов, основанные на изменениях интенсивности одной полосы и отношения интенсивностей двух полос флуоресценции, а способы по интегральной интенсивности и по смещению максимума интенсивности должны быть очень чувствительны. Напротив, для таких полимеров, как полистиролы, полиакрилонитрилы и другие с подобными же флуоресцентными свойствами, лучше всего использовать способ по изменению интенсивности сине-фиолетовой полосы или по изменению отношения интенсивностей двух полос, в то время как способ по сдвигу максимума интенсивности практически неприменим.

Большим преимуществом всех трех способов является возможность оценивать молекулярный вес твердых, а следовательно, и нерастворимых полимеров. Другим преимуществом этих способов является возможность быстрого анализа полимеров непосредственно в процессе их производства, а следовательно, и осуществления контроля процесса их синтеза. Однако, несмотря на очень большую чувствительность флуоресцентных методов, точность определения молекулярных весов по данным калибровочным

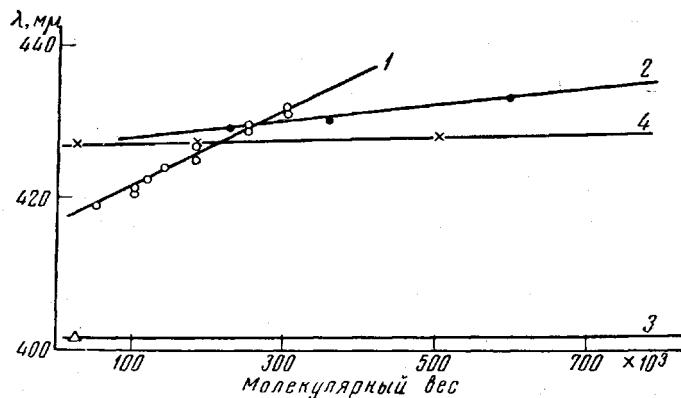


Рис. 6. Смещение сине-фиолетового максимума: 1 — полистирола, 2 — П-*n*-КЭФМА, 3 — П-*o*-КЭФМА и 4 — полиметилметакрилата с увеличением молекулярного веса

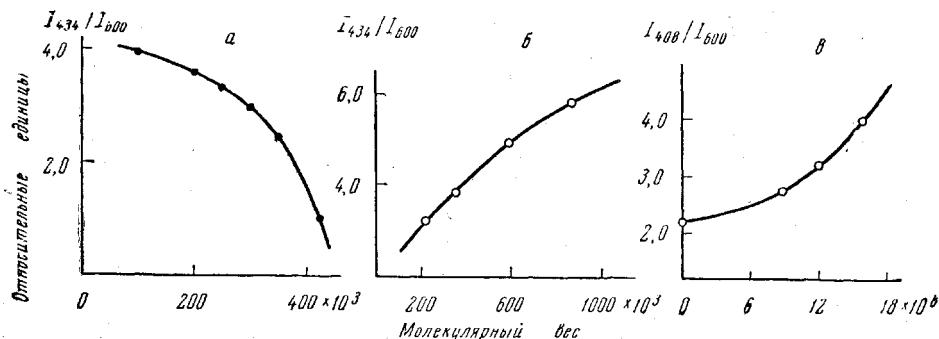


Рис. 7. Изменение относительных интенсивностей двух полос флуоресценции: *а* — полистирола  $I_{428}/I_{600}$ ; *б* — П-*n*-КЭФМА  $I_{434}/I_{600}$ ; *в* — П-*o*-КЭФМА  $I_{408}/I_{600}$  с увеличением молекулярного веса

графикам не выше некоторой усредненной точности, с которой были определены молекулярные веса, положенные в основу их построения. Мало того, для некоторых полимеров, как П-*o*-КЭФМА, возможна только грубая оценка молекулярного веса.

В заключение следует отметить интересный экспериментальный факт. Рассматривая зависимость изменения интенсивности флуоресценции П-КЭФМА (рис. 2) и полиакрилонитрилов (рис. 3) от величины молекулярного веса, видно, что для П-*o*-КЭФМА и для полиакрилонитрила, не подвергшегося каким-либо структурным изменениям, эта зависимость, так же как и для полистиролов (рис. 1), является прямолинейной. Для П-*n*-КЭФМА и для полиакрилонитрила, в котором произошли те или иные структурные изменения (кривая —  $I_{440}$ ), исследованная зависимость утрачивает свой прямолинейный характер. Это происходит только по причине структурных изменений в цепях указанных соединений, а именно: у П-*n*-

КЭФМА в отличие от  $\Pi$ - $\sigma$ -КЭФМА появляются между боковыми группами водородные связи, в силу чего вдоль цепи появляются циклы и, по-видимому, прямолинейная цепь превращается в спиралевидную [3]. В цепях же изменившегося поликарилонитрила (кривая —  $I_{440}$ ), как показывают предварительные данные, по-видимому, происходят аналогичные изменения. Таким образом, на этом примере видно, насколько найденные в этой работе спектральные зависимости чувствительны не только к изменению длины цепи, но и ко всяkim другим структурным изменениям, происходящим в цепи полимера.

### Выводы

1. Получены зависимости изменения интенсивности, смещения максимума и отношения интенсивностей двух полос спектра флуоресценции полимеров от их молекулярного веса.
2. На основе этих зависимостей предложены три флуоресцентных способа оценки молекулярных весов полимеров в их твердом, жидком и растворенном состояниях.
3. Показано значительное влияние структурных изменений, происходящих под действием тех или иных факторов в цепях полимеров, на характер исследованной зависимости.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 IV 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 4, 424, 1963.
2. В. Ф. Гачковский, Докл. АН СССР, 143, 150, 1962.
3. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Г. М. Четыркина, Высокомолек. соед., 4, 207, 1962.

---

### SOME FLUORESCENCE METHODS OF POLYMERS MOLECULAR WEIGHT ESTIMATION

*V. F. Gatchkovskii*

#### Summary

Three fluorescence methods of determining molecular weights of solid, liquid and dissolved polymers with the aid of calibration curves have been presented. It has been shown that some parameters of the fluorescence spectrum depend on the structural changes in the polymer chain.

---