

от 0 до 30 % в результате предварительной обработки количество привитого полиметилметакрилата (ПММА) возрастает на ~ 20 %. Дальнейшее увеличение содержания воды мало влияет на прививку; однако максимальный привес сополимера соответствует 60 % содержания воды в образцах.

Выражаем благодарность С. П. Шереметову за проведение физико-механических испытаний модифицированной древесины.

Выводы

1. Установлено, что стабильность форм древесины, модифицированной радиационно-химическим методом, улучшается с увеличением количества привитого полимера.
2. Растворитель в процессе радиационно-химической модификации не только играет роль агента набухания, но и, видимо, непосредственно участвует в реакции прививки.
3. Присутствие воды в древесине способствует прививке полимера к компонентам древесины.
4. Предел прочности при статическом изгибе находится в определенной зависимости от привеса полимера: до некоторого значения увеличивается с возрастанием привеса, затем практически остается постоянным.

Поступила в редакцию
22 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. D. S. Ballantine, Isotopes and Radiation Technology, 1, 189, 1963/1964.
2. E. J. Gibson, R. A. Laidlaw, G. A. Smith, J. Appl. Chem., 16, 58, 1966.
3. E. Keller, Industr. and Engng Chem., 56, 11, 1964.
4. J. F. Siau, J. A. Meyer, C. Skarag, Forest. Prod. J., 15, 426, 1965.
5. R. G. M. Huang, W. H. Rapson, J. Polymer Sci., C2, 169, 1963.

УДК 678.01:53

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Е. В. Ануфриева, В. А. Самокиш, И. Н. Сердюк,
В. Е. Эскин*

Исследование люминесценции макромолекул позволяет в ряде случаев получать информацию о состоянии отдельных звеньев цепи макромолекулы. Высокая чувствительность параметров люминесценции к различным типам межмолекулярного взаимодействия делает возможным использование их для изучения конформационных переходов в молекулах полимеров [1, 2].

Способность макромолекул к люминесценции определяется наличием в их составе ароматических колец. Между этими кольцами может осуществляться взаимодействие, приводящее к специфическим изменениям в спектрах люминесценции — появлению новых полос, лежащих в более длинноволновой области, чем спектры соответствующих низкомолекулярных аналогов [3, 4]. Вероятность такого взаимодействия, по-видимому, особенно велика для макромолекул, имеющих ароматические кольца в каждом мономерном звене. В настоящее время отсутствуют какие-либо данные, позволяющие сделать предположения о числе взаимодействующих колец, или об их принадлежности к соседним, или удаленным по цепи звеньям. Существенно, что аналогичное взаимодействие молекул в концентрированных растворах низкомолекулярных веществ имеет место при их близком расположении («плоскость к плоскости») и определенной взаимной ориентации [5, 6].

Очевидно, что следует ожидать влияния конформации макромолекул на параметры люминесценции, определяемые в полосах, порожденных взаимодействием колец. Известно несколько случаев изучения поведения этих параметров в зависимости от характера стереорегулярности [3] и конформационного состояния полимера [7].

В данном сообщении представлены результаты исследования люминесценции растворов поли- β -нафтилметакрилата (ПНМА, $M = 2,6 \cdot 10^6$) и по-

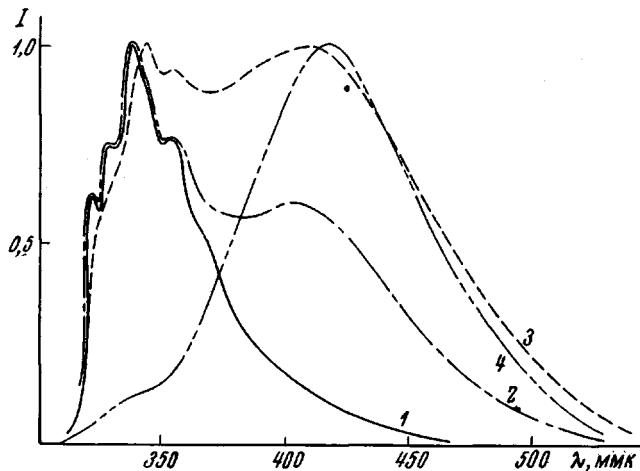


Рис. 1. Спектры люминесценции растворов при 20°:

1 — β -метилнафталин в толуоле (1%); 2 — то же в концентрации 20%; 3 — ПНМА ($M = 2,6 \cdot 10^6$) в хлороформе (4%); 4 — ПВН ($M = 6 \cdot 10^5$) в толуоле (0,1%)

ли- β -ванилнафтилина (ПВН, $M = 6 \cdot 10^5$) в интервале температур, включающем температуру конформационного превращения в макромолекулах. Произведены измерения температурного тушения люминесценции растворов полимеров и низкомолекулярного аналога β -метилнафталина.

Оба исследованных полимера обладают способностью люминесцировать в растворе. Спектры люминесценции растворов полимеров и β -метилнафталина приведены на рис. 1*. Можно предполагать, что полосы люминесценции полимеров в видимой области спектра порождены взаимодействием, аналогичным тому, которое имеет место в концентрированных растворах β -метилнафталина (кривая 2).

Температурное тушение люминесценции измеряли в максимуме полос в видимой области спектра при фронтальном возбуждении люминесценции линией 313 мкм ртутной лампы ДРШ-250 на установке ФЭП-1 со спектрографом ИСП-52 путем сравнения интенсивности люминесценции исследуемого раствора в кювете, помещенной в термостатируемое устройство, с интенсивностью люминесценции эталонного раствора. В расчетах интенсивность люминесценции растворов при 80° принималась за единицу.

Результаты измерений температурного тушения приведены на рис. 2 (I — интенсивность люминесценции в относительных единицах, T — абсолютная температура). Такая обработка данных производится в предположении, что температурное тушение люминесценции определяется безызлучательным процессом, характеризующимся некоторой энергией активации, который конкурирует с излучением. Для изолированных молекул в растворе таким процессом является переход из синглетного возбужденного состояния в триплетное. В тех же случаях, когда имеется один такой про-

* Авторы глубоко благодарны К. К. Туроверову за измерение спектров в ультрафиолетовой области.

цесс, график зависимости $\ln \frac{d(-1/I)}{d(1/T)}$ от $1/T$ представляет прямую линию [8].

Из рис. 2 видно, что температурное тушение люминесценции β -метилнафтилина в низкомолекулярной фракции ПВН ($M = 2 \cdot 10^5$) во всем исследованном интервале температур описывается линейной зависимостью $\ln \frac{d(-1/I)}{d(1/T)}$ от $1/T$, а для ПНМА и высокомолекулярной фракции ПВН ($M = 6 \cdot 10^5$) имеются отклонения от линейного хода зависимостей — аномалии, расположенные в температурных областях, соответствующих конфор-

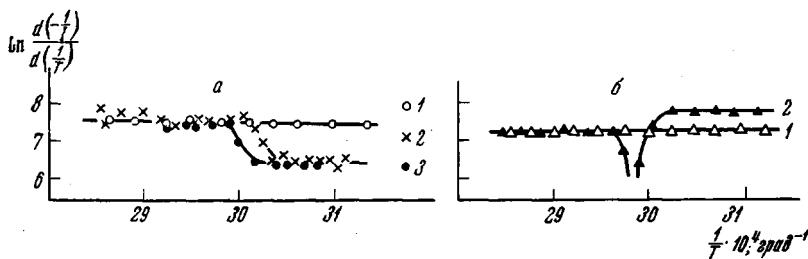


Рис. 2. Температурное тушение люминесценции растворов:

a: 1 — β -метилнафтилин в толуоле (20%); 2 — ПНМА ($M = 2,6 \cdot 10^6$) в толуоле ($c_k = 2,7\%$); 3 — то же, ПНМА в толуоле (0,027%); *b* — ПВН в тетралине: 1 — низкомолекулярная фракция ($M = 2 \cdot 10^5$, 0,1%); 2 — высокомолекулярная фракция ($M = 6 \cdot 10^5$, 0,1%)

мационным превращениям в макромолекулах. Для высокомолекулярной фракции ПВН речь идет о конформационном превращении, связанном с разрушением упорядоченности в стереорегулярных участках цепи и наблюдаемом при $55-60^\circ$ [9, 10]. Для низкомолекулярной фракции ПВН комплекс явлений, свидетельствующих о конформационном превращении, не наблюдали. Для ПНМА имеется в виду особое конформационное состояние молекул при критических температуре T_k и концентрации c_k раствора, обнаруженное методом критической опалесценции [11, 12] и отражаемое также другими методами [13].

Приводимые данные показывают, что эффект температурного тушения люминесценции оказывается высокочувствительным к конформационному состоянию макромолекул. Наблюдаемые аномалии, очевидно, связаны с изменением характера взаимодействия ароматических циклов полимеров. Поскольку сам наблюдаемый эффект зависит от очень многих параметров, в настоящее время трудно сделать какие-либо предположения о конкретном физическом механизме этих аномалий. Следует отметить, что по аналогии с растворами низкомолекулярных веществ [5, 14], такой механизм может включать в себя, например, изменение при конформационном переходе числа взаимодействующих колец, а также переход к иной преимущественной ориентации колец — ее уничтожение или возникновение.

Выводы

1. Исследовано температурное тушение люминесценции в видимой области спектра растворов полимеров поли- β -нафтилметакрилата и поли- β -винилнафтилина в интервале температуры раствора, включающем температуру конформационного превращения в макромолекулах, и раствора низкомолекулярного аналога β -метилнафтилина.

2. Показано, что эффект температурного тушения люминесценции оказывается высокочувствительным к конформационному состоянию макромолекул.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Oster, V. Nishijima, *Neuer Methods of Polymer Characterisation*, ed. by B. Ke. Intersci. Pub. J. W., 1964; Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 169—187.
2. Г. М. Баренбойм, А. Н. Доманский, К. К. Туроверов, Люминесценция биополимеров и клеток, изд-во «Наука», 1966.
3. S. S. Yahagi, F. A. Bovey, R. Lumry, *Nature*, **200**, 242, 1963.
4. J. M. Longworth, F. A. Bovey, *Biopolymers*, **4**, 1115, 1130, 1966.
5. T. Azumi, H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2317, 1966.
6. J. B. Birks, *Nature*, **214**, 1187, 1967.
7. J. Eisinger, M. Gueron, R. C. Shulman, T. Yamane, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **55**, 1015, 1962.
8. J. A. Gally, G. M. Edelman, *Biochim. Biophys. Acta*, **60**, 499, 1962.
9. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., **A9**, 2431, 1967.
10. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, *J. Polymer Sci.*, **C23**, 309, 1968.
11. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., **8**, 1045, 1966.
12. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 1619, 1967.
13. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., **A11**, 372, 1969.
14. E. A. Chandross, J. Ferguson, E. G. McRae, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3554, 1966; E. A. Chandross, J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3564, 1966.

УДК 66.095.26:661.728

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА

В. И. Курлянкина, В. А. Молотков, О. П. Козьмина

Соли трехвалентного кобальта, легко окисляющие спирты [1, 2], не получили такого широкого распространения в качестве инициаторов прививки к целлюлозе синтетических полимеров, как, например, соли четырехвалентного перия. Имеются лишь указания о прививке к целлюлозе и крахмалу акрилонитрила [3, 4], причем в [4] из-за жестких условий реакции в основном протекала гомополимеризация акрилонитрила.

Наши исследования условий и кинетики привитой полимеризации с использованием солей трехвалентного кобальта показали, что при торможении побочной реакции иона кобальта и воды (понижением температуры и pH среды, подбором соответствующего аниона) можно получать сополимеры целлюлозы с различными синтетическими полимерами. Прививка, в частности, легко осуществляется при 0° в среде 0,1 н. HClO_4 или 0,5 н. H_2SO_4 , так как в этих условиях Co^{3+} реагирует преимущественно с целлюлозой (рис. 1).

Получены сополимеры целлюлозы с полиметилакрилатом (ПМА), полиметилметакрилатом (ПММА), полиакриламидом (ПАА), полиакрилонитрилом (ПАН), поли-2-метил-5-винилпиридином (ПМВП), полиакриловой (ПАК) и полимет-

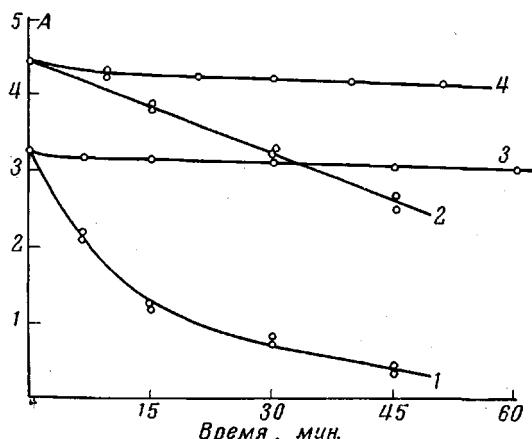


Рис. 1. Расход Co^{3+} на реакцию с целлюлозой (1 и 2) и водой (3, 4) при окислении гидратцеллюлозного волокна в водном растворе 0,1 н. HClO_4 (1, 3) и 0,5 н. H_2SO_4 (2, 4) при 0° (0,6 г волокна на 50 мл раствора). А — концентрация Co^{3+} в растворе, моль/л · 10³