

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1972

### ОБЗОРЫ

УДК 541.64 : 539.107 : 535.37

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов*

Изучение физического, химического и биологического поведения макромолекул показало, какую большую роль играет такое фундаментальное свойство полимерных цепей, как внутримолекулярная подвижность. С внутримолекулярной подвижностью так или иначе связаны физико-механические свойства полимеров [1], их химическое поведение [2—4], специфические катализитические свойства ферментов [5] и синтетических полимерных катализаторов [6].

Для понимания механизмов внутримолекулярной подвижности необходимо применять методы, позволяющие проводить исследования на мономакромолекулярном уровне. Одним из таких методов является метод поляризованной люминесценции (ПЛ). Наиболее широко этот метод был использован для исследования биополимерных систем [7, 8]. Сложность исследуемых объектов и недостаточное развитие теории, связывающей поляризацию люминесценции с релаксационными характеристиками макромолекул, весьма затруднили интерпретацию экспериментальных результатов.

В данном обзоре представлены некоторые результаты исследований внутримолекулярной подвижности синтетических полимеров в растворе методом ПЛ, проведенных в течение последних лет в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР и включающих химический, физико-экспериментальный и физико-теоретический разделы.

Специально синтезированные для решения той или иной задачи системы образцов позволили выяснить влияние различных факторов на внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе.

#### Методы синтеза полимеров с люминесцирующими метками

Получение полимеров с ковалентно присоединенными люминесцирующими метками. Исследование внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе методом ПЛ связано с изучением характеристик люминесцентного свечения (времени жизни в возбужденном состоянии, поляризации) люминесцирующих групп, ковалентно присоединенных к макромолекулам. Эти группы могут входить в основную структуру макромолекул (белки, содержащие триптофановые и тирозиновые группы [8], поли-1,4-диизопропенилбензол [9]) или должны быть специально введены в макромолекулы исследуемого полимера в качестве люминесцирующих меток (ЛМ) — «репортёров». Для этой цели могут быть использованы химические группы, обладающие определенным комплексом оптических свойств (некоторые производные антрацена, диметиламинонафталина, флуоресцеина, бензакридина и др. [8, 10]). Количество таких меток должно быть возможно меньшим, чтобы не искажать свойства макромолекул исследуемого полимера, но достаточным для проведения оптических измерений. В наших работах содержание ЛМ обычно составляло 0,1—0,01 мол.% (одна метка на 1000 или больше основных звеньев макромолекулы).

Получение полимеров с ковалентно присоединенными ЛМ включает следующие стадии: 1) проведение химической реакции, приводящей к образованию макромолекул с ЛМ; 2) очистка полимеров от неприсоединенных люминесцирующих соединений, контроль чистоты; 3) определение строения люминесцирующей группы; 4) качественное определение содержания ЛМ в полимере и, в случае необходимости, их распределения по фракциям полученного полимера; 5) исследование влияния введенных в макромолекулы ЛМ на их релаксационные и конформационные характеристики.

Введение ЛМ в макромолекулы может быть осуществлено на всех стадиях образования последних и при реакциях с участием заранее синтезированных или природных полимеров.

Получение макромолекул с ЛМ при полимеризации. Большинство люминесцирующих структур, используемых в качестве ЛМ, представляет собой поликлинические соединения с системой сопряженных связей, обычно химически активные и склонные к разнонаправленным реакциям. Взаимное влияние такой структуры и присоединенной к ней винильной группы может существенно ска-

зываться на активности соединения как мономера и приводить к превращениям нового типа. Поэтому получение макромолекул с ЛМ в ходе полимеризации может сопровождаться протеканием дополнительных, желательных или нежелательных, химических процессов.

**1. Реакция инициирования.** Примером синтеза полимера с ЛМ с помощью инициатора, содержащего антраценовые группы, может служить полимеризация метилметакрилата (ММА), инициированная продуктами разложения 9-антрилдиазометана [11].

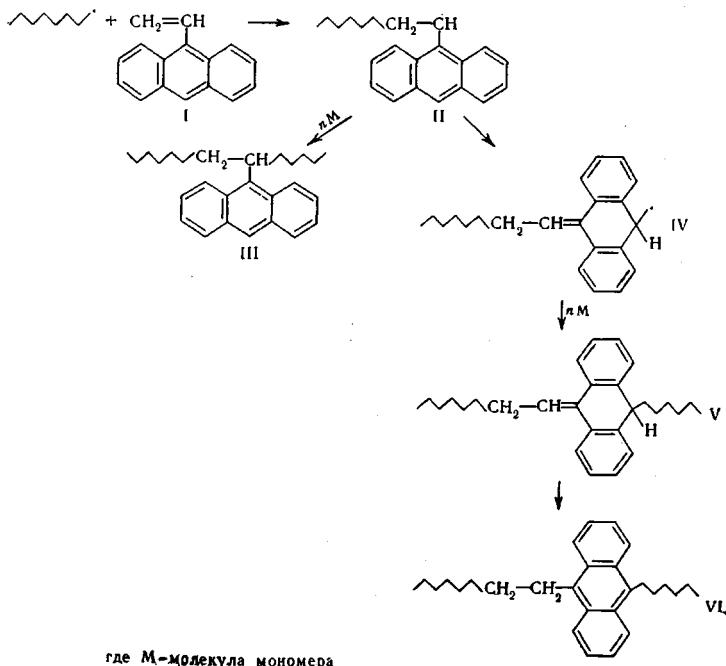
**2. Реакция роста.** Введение ЛМ в макромолекулы можно осуществить при сополимеризации основного мономера с мономером, содержащим люминесцирующую группу. Нами разработан синтез антраценсодержащих мономеров акрилового ряда — 9-антрилметиленовых эфиров акриловой и метакриловой (МАК) кислот, основанный на взаимодействии 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами соответствующих непредельных кислот [12]. При свободно-радикальной сополимеризации этих мономеров с MMA был получен ПММА с антраценовыми ЛМ, расположеннымными на концах боковых радикалов макромолекул [12]. Можно полагать, что эти акрилаты будут активны и в анионной сополимеризации.

Для получения «меченого» полистирола методами свободно-радикальной и анионной сополимеризации был применен 4'-винил-9,10-дифенилантрацен [13].

Мономером, вступающим в катионную сополимеризацию, является винил-9-антрилметиленовый эфир.

Синтез полимеров с метками может быть осуществлен и с помощью «неклассических» методов полимеризации. Так, при совместном катализитическом разложении диазометана и 9-антрилдиазометана нами был получен полиметилен, содержащий антраценовые группы [14].

9-Винилантрацен (ВА) был использован для свободно-радикальной сополимеризации со стиролом и рядом акрилатов [15—17]. Введение ВА в радикальную сополимеризацию существенно снижает скорость процесса, выход и молекулярный вес полимера. Это объясняется тем, что а) неспаренный электрон, возникающий при раскрытии двойной связи винильной группы, делокализуется по антраценовой системе конденсированных ядер; б) активный центр на  $\alpha$ -углеродном атоме ВА экранирован 1- и 8-пери-водородными атомами антраценовой группы. Эти факторы, затрудняют гомо- и сополимеризацию ВА по винильной группе, делают в то же время возможным иной ход процесса. На примере свободно-радикальной сополимеризации ВА с MMA, стиролом и МАК нами установлено, что в ходе полимеризации осуществляется алкилантрацен-метилендигидроантраценовая перегруппировка ( $I \rightarrow II \rightarrow IV \rightarrow V \rightarrow VI$ ). Этот процесс приводит к отмечавшемуся ранее уменьшению количества антраценовых ядер в полимеризующейся системе [16].



При обработке раствора сополимера, содержащего звенья V, с помощью три-фторуксусной кислоты (ТФУК) можно осуществить обратную перегруппировку с образованием диалкилантраценовой структуры VI (рис. 1). Соотношение структур

III и VI в сополимере ВА — MMA составляет 1 : 15—20. Таким образом, используя изомеризационную свободно-радикальную сополимеризацию, удается получать полимеры с антраценовой меткой в основной цепи макромолекул.

**3. Реакция обрыва цепи.** Метод основан на введении люминесцирующего соединения в реакционную среду, где осуществляется свободно-радикальная полимеризация. При взаимодействии макрорадикала с добавленным соединением последнее присоединяется к концу растущей цепи. Так, полимеризация акриламида в водной среде, инициированная  $H_2O_2$ , в присутствии натриевой соли флуоресцеина (уранина) дает полиакриламид с ЛМ на концах полимерных цепей [18]. К аналогичному результату приводит полимеризация стирола в присутствии 1,2-диметил-5,6-бензакридина [19], антрацена и некоторых его производных [20, 21].

Получение полимеров с ЛМ при реакциях с участием функциональных групп макромолекул. Методы, основанные на реакциях с участием макромолекул, применялись чаще других, так как наибольшее число исследований методом ПЛ посвящено природным полимерам. Белковые макромолекулы с ЛМ получали при действии реагентов, имеющих люминесцирующую группу

(антраценовую, флуоресцеиновую, N,N-диметиламинонафтилиновую и др.) и реакционноспособную функцию (сульфохлорильную, изоцианатную, изотиоцианатную) с гидроксильными, сульфогидрильными и аминогруппами белка [8, 10]. Специфическим реагентом, атакующим SH-группы является антраценмеркурийхлорид [22].

Методы, разработанные для присоединения ЛМ к белкам, были затем распространены и на синтетические полимеры, имеющие те же функциональные группы (аминные, иминные, гидроксильные). Так, N,N-диметиламинонафтилин-5-сульфонилхлорид был использован для получения меченых поливиниламина [23], полизиленамина [24], поли-n-аминостиrola [23].

Нами предложен метод присоединения ЛМ к любым карбоксилсодержащим полимерам и сополимерам, который основан на реакции 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами полимера, протекающей быстро и в мягких условиях [25]. Поэтому метод может быть использован и в случае биополимеров. Этот способ был применен для присоединения ЛМ к полиакриловой, полиметакриловой, полиглютаминовой кислотам, сополимерам стирол-*n*-винилбензойная кислота, акриламид — акриловая кислота и др. Аналогичным образом можно использовать синтезированный нами 9-метил-10-антрилдиазометан.

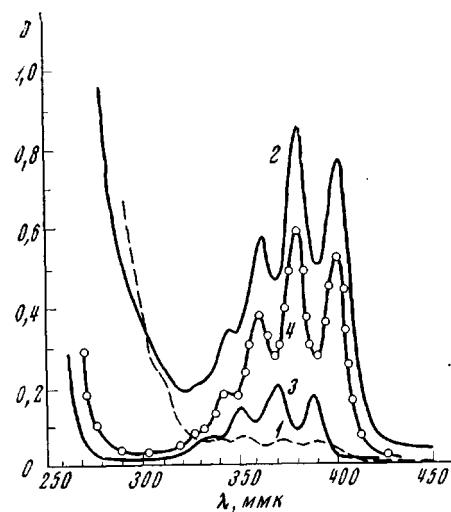


Рис. 1. УФ-спектры растворов сополимера MMA — ВА ( $c = 10$  мг/мл) (1) и того же сополимера после обработки ТФУК ( $c = 10$  мг/мл) (2); 9-метил- (3) и 9,10-диметилантрацена (4)

Для присоединения ЛМ к фенилсодержащим полимерам перспективной является реакция Фриделя — Крафтса с применением антраценсодержащих реагентов.

В некоторых случаях может быть использован двухступенчатый синтез, когда на первой стадии к макромолекулам присоединяются люминесцирующие метки, а затем подвергаются химическим превращениям звеньев основной структуры полимера. Так, для получения полиакриловой и полиметакриловой кислот с гидрофильными ЛМ была использована реакция соответствующих поликарилоилхлоридов с 1-аминонафтилин-5-сульфокислотой [26]. Оставшиеся хлорангидридные звенья были затем гидролизованы.

Различные полиалкилакрилаты с антраценовыми метками могут быть получены при обработке меченой полиакриловой кислоты алифатическими диазосоединениями [25].

Выбор метода для получения полимера с ЛМ зависит от специфики полимера, требуемого количества меток и места их присоединения к макромолекуле. Так, если полимер содержит реакционноспособные группы, то наиболее удобно присоединять метки с помощью реакций с участием макромолекул. Таким способом можно получать меченные полимеры заранее выбранного молекулярного веса, молекулярно-весового распределения и стереорегулярности. В случае биополимеров выбор реагента должен определяться не только его оптическими свойствами, но и избирательностью действия, чтобы не повлиять и на функциональную активность, и на конформационные характеристики макромолекул. Введение люминесцирующих групп в макромолекулы полимера в ходе полимеризации дает возможность получать полимеры с метками на концах макромолекулярных цепей (используя реакции инициирования и обрыва), в боковых радикалах (сополимеризация) и даже в основной цепи

макромолекулы (изомеризационная сополимеризация ВА). Однако при сополимеризации основного мономера с люминесцирующим в некоторых случаях возникают трудности из-за взаимодействия растущего макрорадикала с люминесцирующей (например, антраценовой) группировкой. Это может привести к ингибированию процесса полимеризации, к искажениям в структуре полимера (добавочные разветвления, сшивки) и к изменению строения, а, следовательно, и оптических свойств метки.

Очистка меченых полимеров от неприсоединенных к макромолекулам люминесцирующих соединений может осуществляться многократным переосаждением, экстракциями из твердого полимера или раствора, дialisом и хроматографическими методами. Для контроля чистоты полимеров используются спектрофотометрический, люминесцентный и хроматографический способы [8, 10, 25].

При низком содержании ЛМ в полимерах (одна люминесцирующая группа на 1000—5000 основных звеньев) определение строения ЛМ и их количества может проводиться только чувствительными методами электронной спектроскопии. Для определения структуры звена полимера, содержащего ЛМ, обычно сопоставляют спектры поглощения и люминесценции меченого полимера и индивидуального соединения, моделирующего метку. Примеры подобных сопоставлений приведены на рис. 1 и в работе [91].

Очень важной частью работы по получению полимеров с ЛМ является оценка влияния присоединенных люминесцирующих групп на свойства исследуемого полимера. Это может быть осуществлено несколькими способами, и в первую очередь методом ПЛ. Отсутствие зависимости поляризации люминесценции от содержания ЛМ в исследуемом полимере (в используемом интервале концентраций люминесцирующих групп) свидетельствует о том, что свойства участка цепи с меткой не зависят от наличия других ЛМ в макромолекуле. Другой способ проверки основан на сравнительном исследовании двух образцов одного полимера, содержащих метки различной природы. Так, при исследовании образцов ПМАК, содержащих гидрофобные (антрилациетоксисметановые) или гидрофильные (ациламинонафталинсульфонатные) метки, нами было обнаружено лишь слабое влияние природы метки на измеряемые времена релаксации. Отсутствие влияния трициклических структур, встроенных в основную цепь ПМАК (в количестве 0,1 мол. %), на ее релаксационные свойства было установлено при сравнении внутримолекулярной подвижности макромолекул сополимера МАК—ВА (до обработки ТФУК) и гомополимера МАК, меченых с помощью 9-антрилдиазометана.

Для оценки влияния присоединенных ЛМ на свойства полимера были использованы и независимые, нелюминесцентные способы (потенциометрическое титрование, вискозиметрический и диэлектрический методы).

Разработанные нами методы позволяют получать образцы полимеров, содержащих ЛМ различного строения, расположенные в основной цепи макромолекул, на их концах и в боковых радикалах.

#### Физические основы метода поляризованной люминесценции

Деполяризация люминесценции, возникающая вследствие вращательного броуновского движения излучающего осциллятора (при возбуждении люминесценции естественным светом) определяется на основе соотношения [27—29]

$$\frac{\frac{1}{P} + \frac{1}{3}}{\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3}} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{\tau_\phi} \int_0^\infty \langle \cos^2 \theta(t) \rangle e^{-t/\tau_\phi} dt - \frac{1}{3}} \quad (1)$$

где  $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle$  — средний квадрат косинуса угла поворота осциллятора за время  $t$ ,  $\tau_\phi$  — среднее время жизни осциллятора в возбужденном состоянии при экспоненциальном законе затухания,  $P$  — поляризация. Величина  $\tau_\phi$  определяет средний интервал времени, в течение которого происходит фиксируемый по изменению поляризации люминесценции поворот люминесцирующего осциллятора. Значение  $\tau_\phi$  и является тем характерным масштабом времени, с которым сопоставляются времена микроброуновского движения осциллятора. Величина  $P_0$  в уравнении (1) — предельная поляризация люминесценции, наблюдаемая в условиях жесткого закрепления люминесцирующих осцилляторов при  $T/\eta \rightarrow 0$ , т. е. при замораживании броуновского движения. Значение  $P_0$  определяется химическим строением люминесцирующей молекулы, взаимным расположением осцилляторов поглощения и испускания. В дальнейшем удобно пользоваться величиной приведенной деполяризации

$$Y = \left[ \left( \frac{1}{P} + \frac{1}{3} \right) / \left( \frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) \right] \quad (2)$$

Таким образом, все закономерности степени деполяризации как функции от кинетических свойств частицы, несущей на себе осциллятор, обусловлены характером временной зависимости  $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle$ . Для простейшего случая вращательного броунов-

ского движения сферической частицы в вязкой среде [27—29]

$$\langle \cos^2 \theta(t) \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3)$$

где  $\tau$  — время вращательной диффузии, связанное с коэффициентом вращательной диффузии  $D$  [30, 31]

$$\tau = (1/2D) \quad (4)$$

В этом случае

$$Y = 1 + 3 \frac{\tau_\phi}{\tau} \quad (5)$$

Используя известное соотношение Дебая [30, 31] для времени вращательной диффузии

$$\tau = \frac{3\eta V}{kT}, \quad (6)$$

получаем формулу Левшина — Перрена для приведенной поляризации [27—29, 32—34]

$$Y = 1 + \frac{\tau_\phi k T}{\eta V}, \quad (7)$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости,  $V$  — объем сферической частицы,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана.

Если броуновское движение осциллятора происходит по более сложному временному закону, чем уравнение (3), то теряют силу как линейная зависимость  $Y$  от обратного времени релаксации (или коэффициента подвижности)  $(1/\tau)$  (уравнение (5)), так и линейная зависимость  $Y$  от  $T/\eta$  (уравнение (7)), являющаяся следствием уравнений (3) и (6). Если экспоненциальная зависимость (уравнение (3))  $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle$  от  $t$  сохраняется, но взаимодействие частицы, несущей на себе люминесцирующую группу, с окружающей средой не сводится к простому вращательному трению шарика в вязкой жидкости, то соотношение (6) уже не будет выполняться. Такой случай может встретиться при преодолении внутримолекулярного потенциального барьера на фоне окружающей вязкой среды [35—37]. При этом  $\tau$  оказывается сложной нелинейной функцией от  $\eta$ ,  $T$  и высоты барьера внутреннего вращения  $U$ . Как следует из теории [35—37], при достаточно больших значениях вязкости жидкости времени вращательной релаксации принимают вид

$$\frac{1}{\tau} = a \frac{T}{\eta} \exp \left( -\frac{U}{kT} \right) \quad (8)$$

Тогда линейная зависимость  $Y$  от  $T/\eta$  (типа уравнения (7)) сохраняется при изотермическом изменении  $\eta$  путем использования смешанных растворителей, но при разных  $T$  прямые  $Y(T/\eta)$  имеют различный наклон.

Основная причина появления нелинейных зависимостей  $Y(T/\eta)$  может быть связана с более сложным по сравнению с уравнением (3) законом вращательного броуновского движения ЛМ, ковалентно присоединенных к длиной гибкой цепной макромолекуле. Как следует из общей теории релаксационных процессов [38—42], для безынерционной физической системы затухание  $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle$  будет описываться спектром времен релаксации  $\tau_j$ ,

$$\langle \cos^2 \theta(t) \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle_\infty + [1 - \langle \cos^2 \theta \rangle_\infty] \sum_j f_j \exp \left( -3 \frac{t}{\tau_j} \right), \quad (9)$$

где  $f_j$  — сравнительные веса процессов с временами релаксации  $\tau_j$  ( $\sum_j f_j = 1$ );

$\langle \cos^2 \theta \rangle_\infty$  — средний квадрат косинуса поворота, который установится при равновесном распределении ориентаций (т. е. при  $t \rightarrow \infty$ ) [43]. Если к рассматриваемому классу движений принадлежат движения, устанавливающие при  $t \rightarrow \infty$  трехмерное изотропное распределение ориентаций осциллятора в пространстве, то  $\langle \cos^2 \theta \rangle_\infty = 1/3$ . Возможны, однако, такие динамические модели (например, модель с вращением осциллятора вокруг фиксированной оси), когда  $\langle \cos^2 \theta \rangle_\infty < 1/3$ . Если в реальных макромолекулярных системах существуют процессы с временами релаксации, много большими, чем  $\tau_\phi$ , которые не успевают срабатывать в достижимом на опыте интервале  $T/\eta$ , то можно, в первом приближении, полагать соответствующие движения замороженными и вводить эффективное  $\langle \cos^2 \theta \rangle_\infty < 1/3$ . В этом случае, как видно из (1), предельное значение  $Y$  (т. е. максимальная деполяризация) не будет обращаться в бесконечность (при  $T/\eta \rightarrow \infty$ ), а будет стремиться к некоторому конечному  $Y_\infty$ .

Включая в рассмотрение все типы движения, т. е. полагая  $\langle \cos^2 \theta \rangle_\infty = 1/3$ , из уравнений (1) и (9) получаем наиболее общее соотношение между деполяризацией

люминесценции и спектром времен релаксации

$$Y = \frac{1}{\sum_j \frac{f_j}{1 + 3(\tau_\phi/\tau_j)}} \quad (10)$$

При  $f_j = 0$  (кроме  $j = 1$ ),  $f_1 = 1$  и  $\tau_1 = \tau$  соотношение (10) переходит в уравнение (5), а при использовании уравнения (6) в формулу Левшина — Перрена (7). Выражение в форме, идентичной уравнению (10), было впервые получено Вебером [44] для смеси молекул разных сортов с различными временами вращательной диффузии  $\tau_j$  и численной долей каждого сорта  $f_j$ , несущих на себе одинаковые осцилляторы с длительностью высыпчивания  $\tau_\phi$ .

Если каждое из времен релаксации  $\tau_j$  можно представить в форме, аналогичной (6)

$$\frac{1}{\tau_j} = a_j \frac{T}{\eta} \exp\left(-\frac{U_j}{kT}\right) \quad (11)$$

или в форме, отвечающей соотношению Дебая с эффективным объемом  $V_j$ ,

$$\frac{1}{\tau_j} = \frac{kT}{3\eta V_j}, \quad (12)$$

то, как при анализе экспериментальных данных на основе формулы Левшина — Перрена, удобно вводить в рассмотрение зависимости  $1/P = f(T/\eta)$  или  $Y = Y(T/\eta)$ . Зависимости  $Y(T/\eta)$  имеют форму кривых, обращенных выпуклостью в сторону положительной оси ординат. Если  $U_j$  в уравнении (11) равны 0 или если эффективные объемы  $V_j$  не зависят от температуры, величина  $Y$  будет однозначной функцией только от отношения  $T/\eta$  (подобно формуле (7)), и изотермы  $Y(T/\eta)$  для различных температур будут совпадать. В противном случае зависимости  $Y(T/\eta)$ , полученные при изменении температуры (для заданного растворителя), будут отличаться от зависимостей  $Y(T/\eta)$  при вариации  $\eta$  и  $T = \text{const}$ , а различные изотермы будут отличаться друг от друга.

Как было показано Вебером [23, 44], начальный наклон кривой  $1/P = f(T/\eta)$  (при  $T/\eta \rightarrow 0$ ), предельный наклон асимптоты к кривой  $1/P = f(T/\eta)$  (при  $T/\eta \rightarrow \infty$ ) и отношение отрезка  $1/P'_0$ , отсекаемого асимптотой на оси ординат, к величине  $1/P_0$  связаны с важнейшими усредненными характеристиками спектра  $\tau_j$  (или  $V_j$ ), а именно

$$\frac{dY}{d\left(\frac{T}{\eta}\right)_{T \rightarrow 0}} = \frac{3\eta\tau_\phi}{T} \sum_j \frac{f_j}{\tau_j} = \frac{3\eta\tau_\phi}{T} \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle = 3 \frac{\eta}{T} \frac{\tau_\phi}{\tau_{-1}} \quad (13)$$

$$\frac{dY}{d\left(\frac{T}{\eta}\right)_{T \rightarrow \infty}} = \frac{3\eta\tau_\phi}{T} \frac{1}{\sum_j f_j \tau_j} = \frac{3\eta\tau_\phi}{T} \frac{1}{\langle \tau \rangle} = 3 \frac{\eta}{T} \frac{\tau_\phi}{\tau_n} \quad (14)$$

$$\frac{\frac{1}{P'_0} + 1/3}{\frac{1}{P_0} + 1/3} = Y'_0 = \frac{\sum f_j \tau_j^2}{\left(\sum f_j \tau_j\right)^2} = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} = \frac{\tau_w}{\tau_n}, \quad (15)$$

где  $\tau_w$  — среднее взвешенное время релаксации.

$$\tau_w = \frac{\sum f_j \tau_j^2}{\sum f_j \tau_j} = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle} \quad (16)$$

Выход на асимптоту к кривой  $Y(T/\eta)$  уже в экспериментально достижимом интервале  $T/\eta$  свидетельствует о достаточно ограниченном спектре времен релаксации. В этом случае можно формально анализировать экспериментальные данные на основе простейших представлений о существовании всего лишь двух наивероятнейших времен (или областей релаксации)  $\tau_1$  и  $\tau_2$  с весами  $f_1$  и  $f_2 = 1 - f_1$ . Теперь система характеризуется тремя параметрами:  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  (или  $V_1$  и  $V_2$ ) и  $f_1$ , которые однозначно определяются из начального и предельного паклонов  $Y(T/\eta)$  и  $Y'_0$ .

## Некоторые проблемы теории ПЛ цепных макромолекул в растворе

Теоретические проблемы ПЛ, обусловленные внутримолекулярной подвижностью полимерных цепей, являются частью физической кинетики полимеров. В настоящее время уже разработаны представления о механизмах и закономерностях внутримолекулярной подвижности в полимерных цепях различного строения в растворе и в блочных полимерах на основе обширного экспериментального и теоретического материала по диэлектрической релаксации [45—51], ядерной магнитной релаксации [52—54], механическим динамическим свойствам [39, 41, 47, 56], включая поглощение ультразвука [57—61], динамическому двойному лучепреломлению [62] и другим явлениям, в которых проявляются релаксационные свойства.

За последние годы стало интенсивно развиваться изучение внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе методом ЭПР [6, 63, 64].

Если ЛМ находится в гибком боковом радикале цепи, то ее движение отражает как движение основной цепи, так и внутреннее вращение в боковом радикале. Последний тип движения является наиболее простым с точки зрения его закономерностей и теоретического описания, тогда как движение основной цепи есть сложный кооперативный процесс. Развитие теории релаксационных процессов, связанных с сегментальным движением основной цепи, начатое еще В. Куном и Г. Куном [65, 66], было в дальнейшем проведено в работах Фуосса, Кирквуда и Райзмана [67, 68], Каргина и Слонимского [40, 69—71], Зимма [72], Серфа [73], Кестнера [74, 75], Штокмайера с сотр. [49, 76, 77], Херста и Харриса [78, 79], Ивата и др. [80, 81], Готлиба и Даринского [82—85] и других авторов. За последние годы появился ряд работ, в которых сегментальное микроброуновское движение в полимерной цепи моделируется на ЭЦВМ [86, 87].

Ниже мы сможем остановиться лишь на некоторых сторонах взаимосвязи ПЛ и типов движения основной цепи макромолекулы.

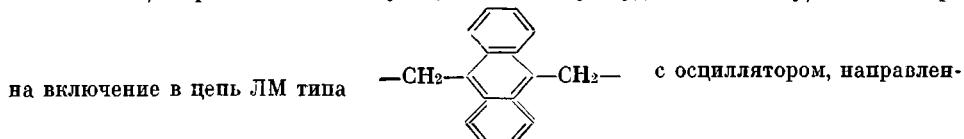
При жестком присоединении ЛМ, не обладающей внутренними степенями свободы, к основной цепи движение ЛМ будет непосредственно отражать движение основной цепи. При этом надо учитывать возмущение, вносимое ЛМ в структуру основной цепи и в ее кинетические свойства. В некоторых случаях можно ожидать, что такое возмущение будет слабым. Например, если размеры ЛМ, встроенной в основную цепь, малы по сравнению с длиной кинетического и статистического сегментов цепочки, а подвижность самого сочленения не слишком превышает подвижность основной цепи (т. е. ЛМ не является кинетически «слабым местом»).

Свойства собственно внутрицепочных релаксационных процессов, проявляющихся в деполяризации люминесценции, будут в свою очередь зависеть от того, как ориентирован осциллятор перехода в ЛМ по отношению к контуру основной цепи или к оси сегмента цепи. Если осциллятор ЛМ ориентирован вдоль оси сегмента, то люминесцентно-активными будут в основном так называемые продольные [49, 83, 85] типы или моды движения основной цепи. В этом случае временная зависимость  $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle$  (см. уравнение (1)) будет характеризоваться наиболее широким релаксационным спектром за счет кооперативного движения цепи и наибольшими значениями наивероятнейшего времени релаксации по сравнению со спектром и временами при других типах ориентации осциллятора ЛМ по отношению к основной цепи.

Теоретический анализ ПЛ цепных макромолекул с люминесцирующими метками был начат в работах Валя, Готлиба, Дюбуа-Виолетт и Моннери с сотр. [23, 85, 88, 89]. В работах Готлиба, Торчинского и Даринского развивается теория ПЛ, основанная на разработанных ранее Готлибом и Даринским [82—85] общих методах рассмотрения физической кинетики мелко- и среднемасштабных релаксационных процессов в полимерных цепях.

Для излучающих осцилляторов ЛМ, нормальных к контуру основной цепи, как следует из развиваемой нами теории, характеристики меньшие (по сравнению с «продольной» релаксацией) эффективные времена вращательной диффузии (т. е. большие наклоны кривых  $Y(T/\eta)$ ) и более узкие «поперечные» релаксационные спектры.

Наилучшее совпадение теории и опыта имеет место для моделей, учитывающих яложение продольных и поперечных движений цепи, даже для данных по ПЛ в ПММА с ЛМ, встроенной в основную цепь. Не следует удивляться тому, что несмотря



ным вдоль ее оси симметрии, в релаксационном спектре могут проявляться как поперечные, так и продольные типы движений основной цепи. Дело в том, что в цепи ПММА со спиральным близким порядком или с плоскостью скольжения [90] ось эффективного сегмента цепи, определяющая продольную компоненту движений цепи, направлена вовсе не вдоль оси симметрии ЛМ, т. е. не вдоль осциллятора перехода. Более того, «дефектность» структуры в цепи в месте включения ЛМ будет приводить к смешиванию продольной и поперечной ветвей релаксационного спектра однородной цепочки.

Для детального сопоставления теории с опытом и установления доминирующего механизма подвижности, конечно, недостаточно простого сопоставления формы и наклона экспериментальных и теоретических зависимостей  $Y(T/\eta)$ , поскольку при ограниченном экспериментальном интервале  $T/\eta$  зачастую нельзя с достаточной определенностью дискриминировать разные теоретические модели: например, модель с двумя временами релаксации или модель с широким релаксационным спектром. Совершенно необходимы анализ температурной зависимости  $Y(T/\eta)$  и температурных зависимостей  $\tau_w$  и  $\tau_n$ , оценки и анализ абсолютных значений параметров  $1/P_0'$  и их температурного хода, направленная вариация структуры, кинетической и термодинамической гибкостей макромолекул с ЛМ, вариация способа присоединения и гибкости боковых или встроенных в основную цепь ЛМ. Только комбинация всех этих данных позволит из экспериментальных данных по ПЛ установить достаточно надежно и детально механизмы и кинетические параметры процессов, определяющих внутримолекулярную подвижность макромолекул.

### Экспериментальное исследование внутримолекулярной подвижности макромолекул методом ПЛ

Соотношение (5) хорошо выполняется для низкомолекулярных люминесцирующих соединений [34, 91]. В этом случае зависимость  $1/P(T/\eta)$  имеет вид прямой, пересекающей ось ординат при  $1/P = 1/P_0$ . Наклон прямой тем больше, чем большее подвижность люминесцирующих осцилляторов.

Для макромолекул, в которых возможны различные релаксационные процессы с отличающимися временами релаксации, зависимость  $1/P(T/\eta)$  становится криволинейной [91] с прямолинейной частью при больших  $T/\eta$ . Асимптота к кривой  $1/P(T/\eta)$  при экстраполяции к  $T/\eta = 0$  отсекает на оси ординат отрезок  $1/P_0'$ , который больше  $1/P_0$ . Наклон асимптоты и для системы с несколькими релаксационными процессами пропорционален подвижности люминесцирующих осцилляторов в системе. Средневзвешенное время  $\tau_w = \sum_j f_j \tau_j^2 / \sum_j f_j \tau_j$  времен релаксации  $\tau_j$ , отдельных релаксационных процессов с весами  $f_j$  определяется с помощью соотношения [44, 91]

$$1/P = 1/P_0' + (1/P_0' + 1/3) \frac{3\tau_\Phi}{\tau_w} \quad (17)$$

Для определения  $\tau_w$  меченых макромолекул в растворе с помощью (17) необходимо измерить поляризацию люминесценции исследуемого раствора  $P$ , длительность люминесценции  $\tau_\Phi$  и определить  $1/P_0'$ .

**Методика измерения поляризации люминесценции** [92]. Степень поляризации люминесцентного свечения определяется отношением

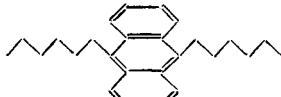
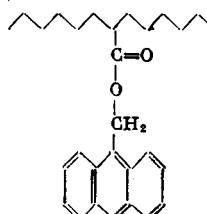
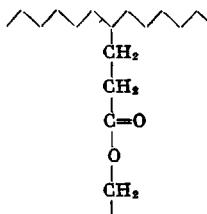
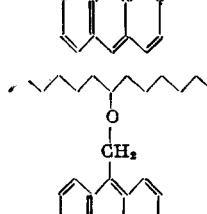
$$P = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}},$$

где  $I_{||}$  и  $I_{\perp}$  — интенсивности световых пучков с векторами, параллельными и перпендикулярными вектору возбуждающего света. В наших работах люминесценция возбуждалась естественным светом линии, выделяемой фильтром из спектра ртутной лампы СВДШ-250. Люминесценция наблюдалась в направлении, перпендикулярном направлению возбуждающего света. Для отделения возбуждающего света от люминесцентного использовали скрещенные светофильтры. В установке для измерения поляризации люминесценции двупреломляющая призма делит световой пучок на два с интенсивностями  $I_{||}$  и  $I_{\perp}$ , которые регистрируются с помощью двух фотоумножителей ФЭУ-29 — ФЭУ-I и ФЭУ-II. Разность  $I_{||} - I_{\perp}$  определяли по сигналу при встречном включении ФЭУ-I и ФЭУ-II. Сигнал с ФЭУ через усилитель подается на микроамперметр М-95. С помощью эталонного раствора сравнения, люминесцирующего с такой же интенсивностью, как исследуемый, но с поляризацией, равной 0, устанавливается нулевой отсчет при встречном включении ФЭУ. Этим устраняются возможные различия в показаниях ФЭУ при регистрации неполяризованного светового пучка. Кювета с исследуемым раствором помещается в термостатирующую устройство, соединенное с ультратермостатом Геппера. Концентрация полимера в растворе при определении  $\tau_w = 0.01\text{--}0.001\%$ , количество люминесцирующих меток в макромолекулах не более одной на 700 мономерных звеньев полимера для антраценсодержащих меток и не более одной метки на 100 звеньев для ациламинонафтилансульфокислотных групп.

**О связи  $1/P_0'$  со способом присоединения метки к макромолекулам и структурой макромолекул.** Для определения величины  $1/P_0$  с помощью (17) необходимо измерить зависимость  $P$  исследуемых макромолекул в растворе от вязкости растворителя при постоянной температуре. Были использованы смешанные растворители различного состава. Компоненты смешанного растворителя подбирали таким образом, чтобы изменение состава растворителя не влияло на конформацию исследуемых макромолекул (по крайней мере, необходимо, чтобы характеристическая вязкость раствора полимера не изменялась для всех используемых составов смешанных растворителей). Кроме того, для каждого состава растворителя была определена длительность люми-

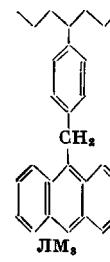
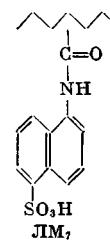
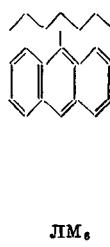
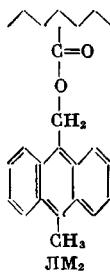
Таблица 4

Значения  $1/P_0'$  и  $f_2$  для антраценовых групп в боковых радикалах различного строения\*

ЛМ		$1/P_0'$	$f_2$	Модель ЛМ	$1/P_0$
строение	обозначение				
	ЛМ <sub>5</sub>	7,0	0,18	9, 10-Диметилантрацен	5,7
	ЛМ <sub>1</sub>	9,0	0,35	9-Антрилакетоксиметан	5,7
	ЛМ <sub>3</sub>	16,0	0,62	9-Антрилакетоксиметан	5,7
	ЛМ <sub>4</sub>	20,0	0,71	—	—

\*  — обозначение цепи полимера.

Метки ЛМ<sub>2</sub>, ЛМ<sub>6</sub>, ЛМ<sub>7</sub> и ЛМ<sub>8</sub> имели следующее строение:



несцепции  $\tau_\phi$ . Изменения  $\tau_\phi$  при изменении состава растворителя необходимо учитывать для получения истинной зависимости  $P$  от вязкости растворителя:  $1/P_0'$  — результат экстраполяции асимптоты зависимости  $1/P(T/\eta)$  к  $T/\eta = 0$ , поэтому незначительные изменения  $P$  из-за изменения конформации макромолекул или  $\tau_\phi$  дадут значительный вклад в  $1/P_0'$ .

Для изучения связи  $1/P_0'$  с параметрами меченых макромолекул — их строением, внутренней «третичной» структурой, строением бокового радикала, несущего метку,— исследовали следующие полимеры: полиметакриловая (ПМАК) и полиакриловая.

(ПАК) кислоты, сополимер акриламида (75%) с акриловой кислотой (АА — АК); полиметилметакрилат (ПММА); полиметилакрилат (ПМА); полидиметоксизилен (ПДМЭ); поливинилбензиловый (ПВБЭ) и полипропенилбензиловый (ППБЭ) эфиры; полистирол (ПС) и полиоксиэтилен (ПОЭ). Были исследованы разные полимеры с одинаковой ЛМ в боковых радикалах и одинаковые полимеры с ЛМ в боковых радикалах различного строения. При этом использовали различные растворители и соединения, изменяющие вязкость исходных растворителей. Результаты исследований представлены в табл. 1, 2. Для изучения связи  $1/P_0'$  с положением метки в макро-

Таблица 2

Значения  $1/P_0'$  для разных полимеров с метками ЛМ<sub>1</sub> и ЛМ<sub>5</sub>

Полимер	Растворитель	$1/P_0'$	
		ЛМ <sub>1</sub>	ЛМ <sub>5</sub>
ПММА	Метилацетат	9,0	7,0
ПМАК	Метанол	9,0	7,0
ПАК	Вода	9,0	—
АА — АК	»	9,0	—
ПМАК, $\alpha = 0,5$	Вода — NaOH	—	6,5
ПМАК, $\alpha = 0$	0,002 н. HCl — вода	6,5	5,7

молекуле были исследованы полимеры с метками в основной цепи и боковых радикалах (табл. 2). Влияние структуры макромолекул на величину  $1/P_0'$  прослежено для ПМАК в воде при степени ионизации  $\alpha = 0$ , когда имеется некая «внутренняя» структура [93, 94], и при  $\alpha = 0,5$ , когда эта структура макромолекул ПМАК разрушена (табл. 2).

Обнаружено, что величина  $1/P_0'$  определяется строением бокового радикала, несущего метку, положением метки в макромолекуле и внутренней структурой макромолекулы.  $1/P_0'$  для одной и той же метки для макромолекул, не имеющих внутренней третичной структуры, не зависит от химического строения полимера или используемого растворителя.  $1/P_0'$  увеличивается с увеличением степени гибкости бокового радикала, несущего метку. В двухвременном приближении величина  $1/P_0'$  определяется сравнительный вклад  $f_2$  процессов с малым временем релаксации  $f_2 = (1/P_0' - 1/P_0) / (1/P_0' + 1/3)$ .

Для определения  $f_2$  должна быть измерена предельная поляризация  $P_0$  люминесцирующей группы при замороженном броуновском движении при  $T/\eta = 0$ ;  $P_0$  может быть определена экспериментально путем измерения  $1/P(T/\eta)$  для раствора модельного соединения, моделирующего ЛМ в полимере с ближайшим окружением. Модельные соединения ЛМ в наших экспериментах и определенные  $1/P_0$  представлены в табл. 1. В простейшем случае [43]  $f_2$  может быть связано с углом  $\delta$  между осциллятором излучения и осью внутреннего вращения в боковом радикале  $f_2 = \frac{9}{4}(\cos^2 \delta - \frac{1}{3})^2$ . Вклад  $f_2$  определен для люминесцирующих групп различной природы и строения (табл. 1).

О длительности люминесценции  $\tau_\phi$  растворов полимеров с люминесцирующими метками. Для определения времени релаксации  $\tau_\phi$  длительность люминесценции  $\tau_\phi$  должна быть определена во всех экспериментах и при всех изменениях условий эксперимента. Измерения  $\tau_\phi$  для всех исследованных нами систем во всех использованных растворителях были выполнены на флуориметре ГОИ ИФ-39\*.

Данные по  $\tau_\phi$  растворов полимеров с ЛМ показывают зависимость  $\tau_\phi$  от растворителя (табл. 3), некоторые изменения при изменении состава используемых смешан-

Таблица 3  
 $\tau_\phi$  для ПММА — ЛМ<sub>1</sub> в различных растворителях

Растворитель	$\tau_\phi$ , нсек
Метилацетат	4,3
Метилацетат 95% — триацетин 5%	4,7
Метилацетат 80% — триацетин 20%	4,7
Метилацетат 35% — триацетин 65%	5,1
Дихлорэтан	5,2
Толуол	5,4

\* Авторы сердечно благодарят В. И. Широкова и Т. В. Веселову за работу по измерению  $\tau_\phi$ .

ных растворителей, зависимость от способа присоединения метки (полимеры 3, 4, табл. 4), строения бокового радикала, степени его гибкости (полимеры 7, 8, табл. 4) и, наконец, от кинетической гибкости исследованных макромолекул (полимеры 1, 2 и 9, 10, табл. 4) и микротактичности полимера (полимеры 5, 6).  $\tau_f$  изменяется и при ионизации карбоксильных групп ПАК и ПМАК от 5,2 ( $\alpha = 0$ ) до 4,3 нсек ( $\alpha = 0,5$ ) (ПМАК — ЛМ<sub>7</sub>) или от 12,1 до 10,7 нсек (ПМАК — ЛМ<sub>5</sub>). Именно поэтому суждения о конформационных превращениях в макромолекулах, делаемые на основании изменений поляризации люминесценции [95], необходимо дополнять данными о характере изменения  $\tau_f$  под влиянием добавок, вводимых в раствор исследуемого полимера. На необходимость тщательного определения  $\tau_f$  в подобных экспериментах указывают также данные работы [96].

**Зависимость  $\tau_w$  макромолекул в растворе от молекулярного веса полимера.** Значение  $\tau_w$ , определенное с помощью соотношения (17) из величин  $\tau_f$ ,  $1/P_0'$  и измеренной поляризации люминесценции раствора полимера с ЛМ, оказывается существенно больше (~ в 100 раз), чем время движения молекулы, моделирующей звено полимера с присоединенной ЛМ. Для полимеров достаточно большого молекулярного веса ( $M > 10^4$ )  $\tau_w$  меньше, чем  $\tau_{\text{ц}}$  (время движения целой макромолекулы). Так, для ПММА ( $M = 10^5$ ) в метилацетате  $\tau_{\text{ц}} \approx 1000$  нсек,  $\tau_w = 3,1$  нсек,  $\tau_{\text{модели}} = 0,04$  нсек;  $\tau_{\text{ц}}$  определено из гидродинамических данных с помощью соотношения [103]

$$\tau_{\text{ц}} = \frac{2\eta [\eta] M}{RT}$$

Сопоставление  $\tau_w$  с  $\tau_{\text{ц}}$  и  $\tau_{\text{модели}}$  показывает, что времена  $\tau_w$  характеризуют внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе. Для полимеров с молекулярным весом менее 10 000  $\tau_w$  сопоставимо по порядку величины со временем движения целых макромолекул.

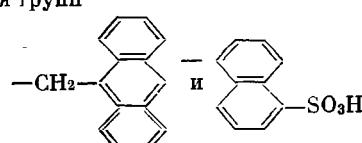
Чтобы определить, в какой области молекулярных весов в макромолекулах проявляется внутримолекулярный тип движения, мы исследовали зависимость  $\tau_w(M)$  в интервале  $M$  от 2700 до 440 000 для ПМАК — ЛМ в воде. При этом была измерена зависимость  $\tau_w(M)$  для ЛМ<sub>1</sub> и получены значения  $\tau_w$  при разных  $M$  для ЛМ<sub>7</sub> (табл. 1). Зависимости  $\tau_w(M)$  (кривая 1) и  $\tau_{\text{ц}}(M)$  (кривая 2) представлены на рис. 2. Сопоставление кривых 1 и 2 показывает, что в области  $M > 10^4$   $\tau_w$  слабо зависит от  $M$  и существенно меньше  $\tau_{\text{ц}}$ . В области  $M < 10^4$  кривая 1 приближается к кривой 2, и  $\tau_w$  существенно изменяется при изменении  $M$ . В этом случае вклад в деполяризацию люминесценции определяется движением целых макромолекул. Зависимость  $\tau_w(M)$  описывается кривой 1 для всех исследованных меток независимо от их природы (ЛМ<sub>1</sub> и ЛМ<sub>2</sub>, с одной стороны, и ЛМ<sub>7</sub> — с другой), строения и длительности люминесценции  $\tau_f$  (для ЛМ<sub>1</sub>, ЛМ<sub>2</sub> и ЛМ<sub>7</sub>  $\tau_f$  соответственно равны 9,0, 11,4 и 5,2 нсек).

Зависимости  $\tau_w(M)$  исследованы также для ПАК — ЛМ<sub>1</sub> ( $M = 80000 - 400000$ ) и для ПММА с метками ЛМ<sub>5</sub>, жестко включенными в основную цепь ( $M = 80000 - 300000$ ). Для движений в основной цепи (ЛМ<sub>5</sub>) и для случая наложения нескольких типов движений (в цепи и боковых радикалах — ЛМ<sub>1</sub>)  $\tau_w$  гибких цепных макромолекул (ПАК, ПММА), как и для ПМАК в воде, не зависит от  $M$ , если  $M$  достаточно велико ( $> 80000$ ). В этом случае  $\tau_f / \tau_{\text{ц}} < 0,01$ , и поляризация люминесценции не изменяется при изменении размеров макромолекул. Кроме того, в этой области  $M$   $\tau_w < \tau_{\text{ц}}$  для наблюдаемых типов движений.

Рис. 2. Зависимость времени релаксации  $\tau_w$  (1, 3) и  $\tau_{\text{ц}}$  (2) от  $M$  для ПМАК в воде при 25° с метками ЛМ<sub>1</sub> (1), ЛМ<sub>7</sub> (3)

связи  $\tau_w$  со строением и природой меток, расположенных в боковых радикалах макромолекул. Данные, представленные в табл. 5, показывают, что значение  $\tau_w$  макромолекул с меткой в боковых радикалах слабо зависит от строения и природы ЛМ. Для водных растворов ПМАК и ПАК использованные в качестве меток 9-антрилацил-оксиметановые группы — ЛМ<sub>1</sub> (табл. 1) имеют гидрофобную природу, а ациламино-нафтальинсульфокислотные — ЛМ<sub>7</sub> — гидрофильную.

Незначительные изменения  $\tau_w$  исследованных макромолекул для меток ЛМ<sub>1</sub> и ЛМ<sub>7</sub>, по-видимому, обусловлены различными вкладами малых времен релаксации из-за различного вращения в боковых радикалах, содержащих люминесцирующие группы. Времена вращения групп



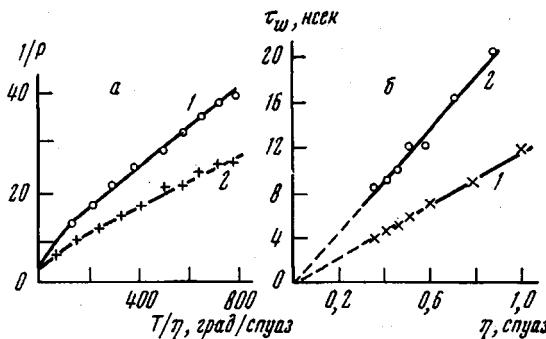
в боковых радикалах ( $\tau_{\text{LM}}$ ) можно оценить с помощью соотношения

$$1/\tau_w^{\delta} = 1/\tau_w^{\eta} + 1/\tau_{\text{LM}},$$

где  $\tau_w^{\delta}$  и  $\tau_w^{\eta}$  — времена релаксации, определенные методом ПЛ, соответственно при метке, расположенной в боковом радикале или основной цепи макромолекул.

О зависимости времени релаксации  $\tau_w$  от положения метки в макромолекуле. При сопоставлении  $\tau_w$  для макромолекул ПМАК и ПММА в воде и метилацетате соответственно с метками  $\text{LM}_5$  (антраценовыми группами в основной цепи) и ПМАК,

Рис. 3. Зависимость поляризации люминесценции (а) и времени релаксации  $\tau_w$  (б) от вязкости растворителя при 25° для ПММА —  $\text{LM}_1$  (1) и ПММА —  $\text{LM}_5$  (2) в смесях метилацетат — триацетин переменного состава



ПММА с метками  $\text{LM}_1$  (антраценовыми группами в боковых радикалах макромолекул) (табл. 6, рис. 3, а) обнаруживается существенное изменение  $\tau_w$  при изменении положения метки в макромолекуле [97]. Это изменение означает, что с помощью меток  $\text{LM}_1$  и  $\text{LM}_5$  исследуются различные релаксационные процессы. Метка  $\text{LM}_5$  в основной цепи макромолекул позволяет изучать движение участков основной цепи, а

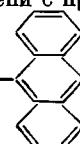
Таблица 4

Значения  $\tau_{\phi}$  для разных полимеров

Поли- мер, №	Условное обозначение	$\tau_{\phi}$ , нсек		
		вода	метанол	метилацетат
1	ПМАК — $\text{LM}_7$	5,2	3,7 (60% H <sub>2</sub> O)	—
2	ПАК — $\text{LM}_7$	4,1	3,8 (50% H <sub>2</sub> O)	—
3	ПМАК — $\text{LM}_1$	9,0	4,8	—
4	ПМАК — $\text{LM}_5$	12,1	8,0	—
5	ПДМЭ-І — $\text{LM}_4$	5,8	—	3,5
6	ПДМЭ-ІІ — $\text{LM}_4$	9,7	—	5,7
7	ПОЭ — $\text{LM}_6$	7,3	—	3,5
8	ПОЭ — $\text{LM}_4$	6,4	4,8	—
9	ПМА — $\text{LM}_1$	—	—	4,0
10	ПММА — $\text{LM}_1$	—	—	4,3

$\text{LM}_1$  — взаимное перемещение друг относительно друга участка основной цепи с при-

легающим участком бокового радикала и группой бокового радикала  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Ph}_2-$ .



Зависимость  $\tau_w$  от положения метки в макромолекуле означает, что вклад в  $\tau_w$  вращательных движений в боковом радикале играет существенную роль. На изменение этого вклада в случае компактных макромолекул (например, глобуллярных белков) следует обращать внимание, интерпретируя данные по изменению поляризации люминесценции при внешних воздействиях.

Зависимость  $\tau_w$  от температуры была изучена нами для метилацетатных растворов ПММА с метками  $\text{LM}_1$  в боковом радикале и ПММА с метками  $\text{LM}_5$  в основной цепи. Были изучены зависимости  $1/P(T/\eta)$  для нескольких температур. Вязкость растворителя изменялась добавлением триацетина. Характеристическая вязкость  $[\eta]$  раствора полимера при изменении состава растворителя практически не изменилась. Обнаружено, что  $1/P_0$  увеличивается с ростом температуры как для метки  $\text{LM}_1$ , так и для метки  $\text{LM}_5$ . Для образцов ПММА с метками  $\text{LM}_1$  и  $\text{LM}_5$  зависимость  $\tau_w$  от температуры описывается соотношением  $\tau_w = \tau_0 \exp^{-\Delta U/kT}$  [91]. Аналогич-

ная зависимость выполняется для времен диэлектрической релаксации [48]  $\Delta U = \Delta U_n + \Delta U'$ , где  $\Delta U_n$  — энергия активации вязкого течения,  $\Delta U'$  — барьер внутреннего вращения в полимере. Для метки в боковом радикале  $\Delta U' = 2,2 \text{ ккал/моль}$ , для метки в основной цепи  $\Delta U' = 0$ , а  $\Delta U \approx \Delta U_n$  [97]. Эти данные позволяют сделать заключение о механизмах релаксационных процессов в основной цепи и боковых радикалах макромолекул ПММА [97].

Зависимость  $\tau_w$  от вязкости растворителя была исследована для ПММА — ЛМ<sub>1</sub> и ПММА — ЛМ<sub>5</sub>, т. е. для ПММА с антраценовыми метками в боковых радикалах или в основной цепи макромолекул. Были использованы смешанные растворители метилацетат — триацетин различного состава. Вязкость растворителя для

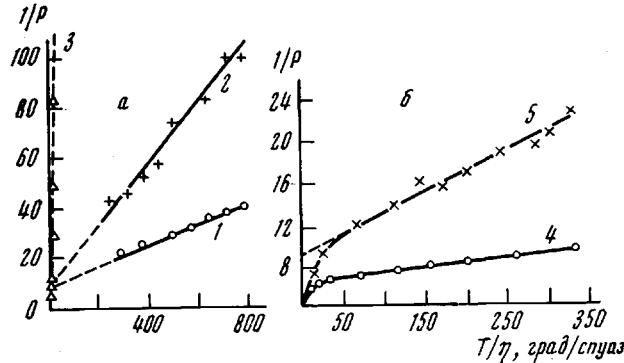


Рис. 4. Зависимость поляризации люминесценции от вязкости растворителя при 25° с меткой ЛМ<sub>1</sub> для ПММА (1); ПМА (2), ПМАК (4), ПАК (5) и 9-атрилацетоксиметана, моделирующего ЛМ<sub>1</sub> (3) в смесях метилацетат — триацетин (1, 2), метапол — глицерин (3) и вода — сахароза (4, 5)

метилацетата изменяли от 0,38 до 1 спуз. При этом было показано, что при использовании смесей данной пары растворителей характеристическая вязкость растворов полимеров практически не меняется. Обнаружено, что  $\tau_w$  меняется пропорционально изменению вязкости растворителя  $\eta$  как для макромолекул с ЛМ<sub>1</sub> (рис. 3, б, кри-

Таблица 5

Времена релаксации  $\tau_w$  при 25° в воде

Метка	ПМАК ( $\alpha = 0$ )	ПМАК ( $\alpha = 0,5$ )	ПАК ( $\alpha = 0$ )
ЛМ <sub>1</sub>	77	15	22
ЛМ <sub>7</sub>	63	13	19

Таблица 6

Времена релаксации  $\tau_w$  при 25°

Полимер	$\tau_w, \text{ нс}$	
	ЛМ <sub>5</sub>	ЛМ <sub>1</sub>
ПММА в метилацетате	8	3
ПМАК в воде	52	33
ПМАК в метаноле	13	5

вая 1), так и для макромолекул с ЛМ<sub>5</sub> (кривая 2). Зависимость  $\tau_w \sim \eta$  выполняется для всех исследованных нами полимеров типов ЛМ и во всех использованных растворителях. Это позволяет сопоставлять  $\tau_w$  в разных растворителях, учитывая изменение  $\tau_w$  из-за изменения  $\eta$  приведением значений  $\tau_w$  к значениям  $\tau_w^{\text{пр}}$  для фиксированной вязкости растворителя.

Метод поляризованной люминесценции был применен для исследования внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе в зависимости от их химического строения, качества растворителя, конформации, для изучения их конформационных превращений и межмолекулярных комплексов.

**Связь внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе с химическим строением полимера.**

Полимеры акрилового ряда с одинаковыми ЛМ представляют собой весьма удобные объекты для изучения влияния на внутримолекулярную подвижность различных факторов, связанных с химическим строением макромолекул: метильных групп при  $\alpha$ -углеродном атоме (пары ПММА и ПМА (рис. 4, а), ПМАК и ПАК в органических растворителях), гидрофобных взаимодействий  $\alpha\text{-CH}_3$ -групп в воде (ПМАК и ПАК в воде (рис. 4, б)), водородных связей (поликислоты при различных степенях ионизации карбоксильных групп, ПАК и сополимер АА — АК).

На поливинилбензиловом и полипропенилбензиловом эфирах с метками одного строения было изучено влияние массивных подвижных боковых радикалов и метильной группы в  $\beta$ -положении на внутримолекулярную подвижность, на полидиметоксиэтилене — влияние заместителей при каждом углеродном атоме цепи (табл. 7). Полиоксиэтилен позволил оценить влияние гетероатома (кислорода) в основной цепи полимера на его внутримолекулярную подвижность (при сопоставлении с карбоцепными полимерами).

Обнаруживается высокая чувствительность внутримолекулярной подвижности ко всем изменениям в строении полимера. Об этом свидетельствуют и значения  $\tau_w$ , и кривые деполяризации люминесценции  $1/P(T/\eta)$ . Чем больше наклон асимптоты к кривой  $1/P(T/\eta)$ , тем выше внутримолекулярная подвижность (рис. 4) (при одинаковых значениях  $\tau_\phi$  — длительности люминесценции).

Рассмотрение данных табл. 7 позволяет сделать следующие выводы. Присоединение к основной цепи полимера метильной группы уменьшает внутримолекулярную подвижность и увеличивает  $\tau_w$  (ПММА и ПМА — рис. 4, a, ППБЭ и ПВБЭ). Этот вывод согласуется с данными диэлектрического метода для полимеров в блочном соединении [45] и в растворе [50]. При переходе от эфиров поликислот к соответствующим поликислотам внутримолекулярная подвижность уменьшается,  $\tau_w$  увеличивается.

Таблица 7

Значения  $\tau_w^{\text{пр}}$  при  $25^\circ$  ( $\eta_{\text{раств}} = 0,38 \text{ cP} \cdot \text{as}$ )

Полимер	Растворитель			Полимер в метилацетате	$\tau_w^{\text{пр}}$ , нсек	Полимер и растворитель	$\tau_w^{\text{пр}}$ , нсек
	вода	вода, NaOH $\tau_w^{\text{пр}}$ , нсек	метанол				
ПМАК ( $\text{JM}_1$ )	33 ( $\alpha = 0$ )	6,5 ( $\alpha = 0,5$ )	5,3	ПММА — $\text{LM}_1$	3,1	ППБЭ ( $\text{LM}_4$ ) этилацетат	28
ПАК ( $\text{JM}_1$ )	10 ( $\alpha = 0$ )	4,9 ( $\alpha = 0,5$ )	2,3	ПМА — $\text{LM}_1$	1,0	ПВБЭ ( $\text{LM}_4$ ) этилацетат	6,7
АА — АК ( $\text{LM}_1$ )	2,8	—	—	ПДМЭ-II — — $\text{LM}_4$	4,5	ПС ( $\text{LM}_1$ ) метилэтилкетон	4,2
ПОЭ ( $\text{LM}_6$ )	0,5	—	—	—	—	—	—

Примечание. В скобках указаны использованные метки.

ется. Для неионизованных поликислот (ПАК, ПМАК)  $\tau_w$  существенно больше, чем для ионизованных, что связано с действием внутримолекулярных водородных связей неионизованных карбоксильных групп. Наиболее значительное уменьшение внутримолекулярной подвижности в поликислотах обнаруживается для неионизованных макромолекул ПМАК в воде. Это является следствием образования в макромолекулах ПМАК в воде внутренней «третичной» структуры, обнаруживаемой другими методами [93, 94]. Уменьшение внутримолекулярной подвижности при переходе от ПАК к ПМАК при  $\alpha = 0$  подтверждается также данными, полученными методом ЯМР [55].

Гибкие боковые метоксильные радикалы при каждом углеродном атоме основной цепи (ПДМЭ) уменьшают внутримолекулярную подвижность (увеличивают  $\tau_w$ ) по сравнению с ПМА и даже ПММА, имеющими заместители только при одном углеродном атome звена.

При исследовании полистирола с  $\text{LM}$ , расположенным в основной цепи, в боковых радикалах различного строения или на концах макромолекул удалось проследить изменение  $\tau_w$  для различных релаксационных процессов (табл. 8). При анализе экспериментальных данных оказалось, что поляризация люминесценции антраценовых групп, ковалентно присоединенных к макромолекулам с ароматическими группами (ПС, ПВБЭ, ППБЭ), изменяется не только из-за микроброуновского движения в растворе, но и из-за миграции энергии возбуждения антраценовых групп. В этом случае для определения  $\tau_w$  может быть использовано соотношение

$$\tau_w = \frac{(1/P_0' + 1/3)3\tau_\phi}{1/P - 1/P_0''}.$$

где  $1/P_0''$  — отрезок, отсекаемый на оси ординат асимптотой к кривой  $1/P(T/\eta)$  при  $T/\eta = 0$ ;  $1/P_0'$  — параметр, определяемый строением бокового радикала, несущего  $\text{LM}$ , для полимера без ароматических групп, поскольку известно, что эта величина при одинаковой метке не зависит от химического строения цепи. Максимальное отличие  $1/P_0''$  от  $1/P_0'$  обнаружено для меток  $\text{LM}_4$  и  $\text{LM}_5$ .

Таблица 8

Времена релаксации полистирола с антраценовыми метками в метилэтилкетоне

Положение метки	$\tau_w$ , нсек
В основной цепи ( $\text{LM}_5$ )	6,3
На конце цепи	3,0
В боковом радикале:	
$\text{LM}_4$	4,0
$\text{LM}_1$	4,2

## Влияние растворителя на внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе

Были измерены  $\tau_w$  макромолекул ПММА ( $M = 420\,000$ ) с антраценовыми группами в боковых радикалах — (ЛМ<sub>1</sub>) или в основной цепи (ЛМ<sub>5</sub>) в различных растворителях и характеристические вязкости растворов полимеров. Значения, приведенные к одной вязкости растворителя 0,38 *спуаз*,  $\tau_w^{\text{пр}}$  и  $[\eta]$  представлены в табл. 9.

Таблица 9

**Времена релаксации  $\tau_w^{\text{пр}}$  при 25° для ПММА в различных растворителях**

Растворитель	$[\eta]$ , $\text{дл/г}$	$\tau_w^{\text{пр}}$ , ЛМ <sub>1</sub>	$\tau_w^{\text{пр}}$ , ЛМ <sub>5</sub>
Дихлорэтан	1,16	1,9	5,2
Метилацетат	0,68	3,1	8,0
Толуол	0,61	3,9	8,3
Этилацетат	0,55	4,8	9,6
Пропилацетат	0,47	5,3	9,9
Бутилацетат	0,32	6,6	15,0

При сопоставлении изменений  $\tau_w$  и  $[\eta]$  растворов ПММА в различных растворителях обнаруживаются следующие закономерности. Внутримолекулярная подвижность увеличивается, а  $\tau_w$  уменьшается для исследованных меток и типов движений при переходе к растворителям, в которых  $[\eta]$  раствора ПММА (меченого и без метки) увеличивается. Обнаружено монотонное изменение  $\tau_w$  с изменением  $[\eta]$  растворов ПММА, при этом  $\tau_w$  изменяется примерно обратно пропорционально  $[\eta]$  [104]. Эта же закономерность изменения  $\tau_w$  с изменением  $[\eta]$  обнаружена для растворов полидиметоксиэтилена (табл. 10).

Полученные нами результаты согласуются с данными Бурштейн с сотр. для диэлектрической релаксации поли-*n*-хлорстиrola в разных растворителях [98].

Именно зависимость  $\tau_w$  от качества растворителя предъявляет требования к специальному подбору компонентов смешанного растворителя при определении  $1/P_0'$  и делает необходимым контроль используемых растворителей для проверки отсутствия их влияния на характеристическую вязкость растворов полимеров. Зависимость  $\tau_w$  от качества растворителя означает, что внутримолекулярная подвижность макромолекул в растворе (основной цепи и боковых радикалов) является чувствительной характеристикой к изменениям взаимодействий полимер — полимер и полимер — растворитель, приводящих к изменению эффективного гидродинамического объема макромолекулы.

### Связь внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе с их конформационными превращениями

Настоящий раздел посвящен результатам исследования изменений внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе для трех различных типов конформационных превращений. Первый тип превращений — разрушение «внутренней» структуры в макромолекулах ПМАК, переход из компактного состояния в развернутое при добавлении к воде органических растворителей (спиртов, диоксана) или при ионизации карбоксильных групп ПМАК [94]. Вторым типом превращений является переход спираль — клубок, исследованный на макромолекулах полиглутаминовой кислоты. Третий тип конформационных превращений, обнаруженный и исследованный нами, — переход клубок — компактная «глобулярная» конформация в макромолекулах ПДМЭ в воде при нагревании.

При разрушении внутренней структуры в макромолекулах ПМАК в воде при ионизации (рис. 5, а) или добавлении органических растворителей (рис. 5, б)  $\tau_w$  уменьшается в несколько раз. Это изменение  $\tau_w$  в ПМАК имеет кооперативный характер, происходит в узком интервале изменения  $\alpha$  или состава растворителя. В макромолекулах ПАК в воде, в отличие от ПМАК, отсутствует внутренняя структура, аналогичная локальным компактным структурам ПМАК, и характер изменения внутримолекулярной подвижности при тех же воздействиях становится иным (рис. 5, а). При добавлении первых порций разрушающего агента коэффициент внутримолекулярной подвижности  $\theta = 1/\tau_w$  незначительно увеличивается и при последующем увеличении  $\alpha$  или доли спирта остается неизменным.

Проведенные исследования показывают существенную роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации внутренней структуры ПМАК. В ряду спиртов (метанол, этиanol, пропанол) доля спирта, при которой происходит резкое увеличение коэффи-

Таблица 10

**Значения  $\tau_w^{\text{пр}}$  (нсек)**  
**( $[\eta]_{\text{пр}} = 0,38$  спуаз) ПДМЭ-1 в различных растворителях (метка — ЛМ<sub>4</sub>)**

Растворитель	$[\eta]$ , $\text{дл/г}$	$\tau_w^{\text{пр}}$
Вода	0,70	8,0
Метанол	0,51	9,5
Метилацетат	0,46	10,3
Толуол	0,40	14

циента подвижности  $\theta$  и разрушение структуры, уменьшается по мере увеличения числа неполярных  $\text{CH}_2$ -групп в молекуле спирта (рис. 5, б) [99].

Увеличение внутримолекулярной подвижности макромолекул ПМАК происходит в том же интервале  $\alpha$  или доли спирта, добавленного к воде, в котором изменяется  $[\eta]$  раствора ПМАК и невозмущенные размеры макромолекул ПМАК [94]. Рост внутримолекулярной подвижности ПМАК при разрушении внутримолекулярной структуры обнаруживается как для ПМАК с метками в основной цепи, так и для ПМАК с ЛМ в боковых радикалах независимо от строения и природы метки (гидрофильной ЛМ, или гидрофобной ЛМ<sub>1</sub>). Этот результат показывает, что при изменении внутренней структуры в макромолекулах ПМАК изменяется подвижность как основной цепи, так и боковых радикалов.

При исследовании внутримолекулярной подвижности в макромолекулах полиглутаминовой кислоты (ПГК) с метками в боковых радикалах ЛМ<sub>3</sub> (табл. 1) обнаруживается ряд закономерностей. При переходе клубок — спираль в макромолекулах ПГК

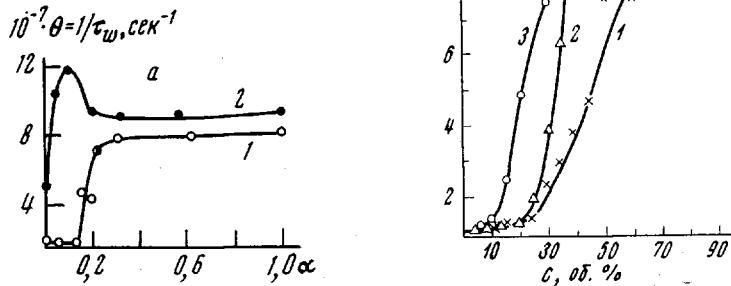


Рис. 5. Зависимость подвижности  $\theta = 1 / \tau_w$  от степени ионизации  $\alpha$  ПМАК (1) и ПАК (2) в воде при  $25^\circ$  с меткой ЛМ<sub>7</sub> (а) и зависимость относительной подвижности  $\theta_{\text{пр}} / \theta_0$  (приведенной к вязкости воды) от концентрации спирта в воде (с) для ПМАК — ЛМ<sub>7</sub> в водно-спиртовых смесях при  $25^\circ$  для метанола (1), этанола (2) и пропанола (3),  $\theta_0$  — подвижность в воде (б)

в воде (при уменьшении степени ионизации  $\alpha$ ), регистрируемом по изменению оптической активности, наклон асимптоты к кривой  $1 / P(T/\eta)$  уменьшается практически до нуля, и соответственно увеличивается  $\tau_w$  (рис. 6, а). При этом уменьшается также и  $1 / P'_0$  (от 15,7 до 7,7), следовательно изменение  $P$  при переходе клубок — спираль обусловлено не только изменением  $\tau_w$ , но и уменьшением вклада  $f_2$  малых времен релаксации, характеризующих быстрые релаксационные процессы в боковых радикалах макромолекул ПГК.

При нагревании водного раствора ПДМЭ с метками ЛМ<sub>4</sub> обнаружено кооперативное изменение внутримолекулярной подвижности,  $\tau_w$  резко увеличивается (в 5—9 раз) в узком температурном интервале ( $45$ — $60^\circ$ ) (рис. 6, б); концентрация ПДМЭ в растворе 0,003%. При более высоких концентрациях полимер при нагревании выпадает в осадок. Молекулярный вес исследованных образцов ПДМЭ-I равен 20 000 и ПДМЭ-II — 80 000, 20 000.

В макромолекулах ПДМЭ, в отличие от ПМАК, нет внутримолекулярных водородных связей, и поведение ПДМЭ в воде, видимо, в значительной степени определяется гидрофобными взаимодействиями метильных групп, расположенных при каждом углеродном атоме. Известно, что гидрофобные взаимодействия неполярных групп в воде усиливаются с ростом температуры [100]. Наблюдаемое кооперативное увеличение  $\tau_w$  также свидетельствует о существенном усилении внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к уменьшению внутримолекулярной подвижности. Изменение  $\tau_w$  с ростом температуры исследовано при низких концентрациях полимера и в исследованном интервале концентраций не зависит от концентрации. Это означает, что в макромолекулах ПДМЭ наблюдается внутримолекулярный конформационный переход, приводящий к образованию более компактной структуры с малой внутримолекулярной подвижностью.

#### Исследование полимерных комплексов методом поляризованный люминесценции

Метод ПЛ был применен к исследованию изменений, которые происходят в макромолекулах, образующих полимерный комплекс (ПК). Для этого можно присоединить метку к одной или другой из составляющих ПК. Нами были исследованы ПК, состоящие из ПМАК и ПОЭ, ПАК и ПОЭ, из ПМАК и ПДМЭ и комплекс «ионизированная ПМАК — инсулин» в водных растворах при концентрации ПМАК 0,1% и соотношении компонент 1 : 1 (в осново-молях).

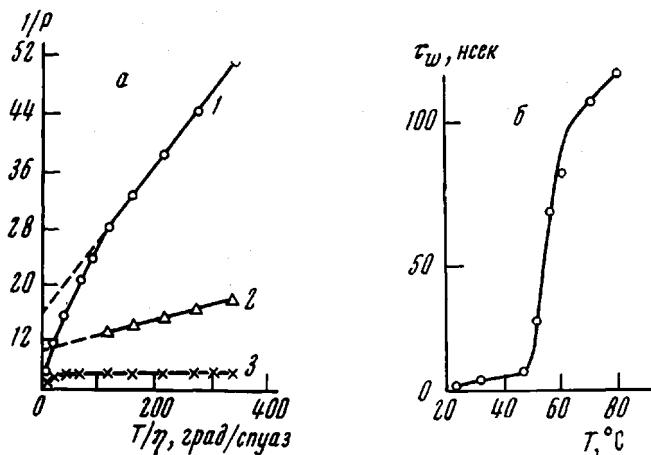


Рис. 6. Зависимость поляризации люминесценции от вязкости растворителя для ПГК — ЛМ<sub>3</sub> в воде при 25° при  $\alpha = 0,6$  (1), 0,32 (2), 0,28 (3) (а) и времени релаксации  $\tau_w$  от температуры для водных растворов полидиметоксизиэтилена (ПДМЭ-І) с меткой ЛМ<sub>4</sub> (концентрация полимера 0,003%) (б)

Применение ПЛ позволяет следить за образованием и разрушением полимерных комплексов, изучать стабильность ПК при внешних воздействиях — при ионизации ПМАК, при добавлении к воде органических растворителей, при изменении температуры. Кроме того, оказывается возможным наблюдать, как изменяется доля связанных в комплексе макромолекул при изменении концентрации компонентов.

Образованиею комплексов ПМАК — ПОЭ посвящен ряд работ Кабанова с сотр. [101, 102]. Факт образования ПК ПОЭ — ПМАК установлен по вискозиметрическим измерениям и методом потенциометрического титрования. Внутримолекулярная подвижность макромолекул ПОЭ при образовании ПК существенным образом уменьшается, что следует из уменьшения наклона асимптоты к кривой  $1/P(T/\eta)$  (рис. 7).

Образование ПК уменьшает также и внутримолекулярную подвижность менее подвижной исходной компоненты — макромолекулы ПМАК.

Обнаружено, что комплекс ПОЭ — ПМАК разрушается при ионизации ПМАК (рис. 8). Разрушение ПК происходит в узком интервале изменения  $\alpha$ , при котором разрушается внутренняя структура в макромолекуле ПМАК [26, 93]. Комплекс ПОЭ — ПМАК разрушается также при добавлении к воде органических растворителей, например метанола (рис. 8). И в этом случае для разрушения ПК требуется такая же доля метанола, как и для разрушения внутренней структуры ПМАК (рис. 5, б). Вероятно, что определяющую роль в стабилизации комплекса ПОЭ — ПМАК играют локальные компактные структуры в макромолекуле ПМАК, которые наиболее эффективно сорбируют молекулы других соединений [93]. Из вышесказанного следует, что гидрофобные взаимодействия мономерных групп ПОЭ со структурированными участками ПМАК в воде существенны при образовании прочного комплекса, выдерживающего и ионизацию ПМАК до  $\alpha = 0,12$ , и добавление органического растворителя до 30%.

Роль гидрофобных взаимодействий неполярных групп комплексообразующей макромолекулы со структурированными участками ПМАК также отчетливо проявляется при замене ПОЭ на ПДМЭ. Макромолекулы ПДМЭ имеют неполярные метильные группы при каждом углеродном атоме ПДМЭ, как и ПОЭ, образует в воде комплексы с ПМАК. Комплекс ПДМЭ — ПМАК еще более стабилен, чем комплекс ПОЭ — ПМАК, и разрушается при больших степенях ионизации ПМАК и более высоком содержании метанола (рис. 8). Внутримолекулярная подвижность в ПДМЭ и в ПМАК при образовании ПК значительно уменьшается (рис. 9, а).

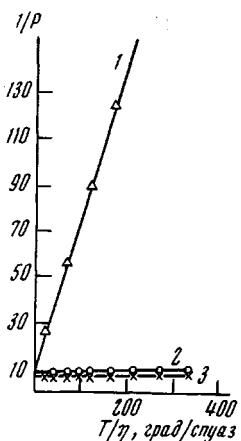


Рис. 7. Зависимость поляризации люминесценции от вязкости растворителя водных растворов ПОЭ (1), ПМАК (2) и комплекса ПОЭ — ПМАК при соотношении осново-молей 1 : 1 (3). Вязкость растворителя изменила добавлением сахараозы

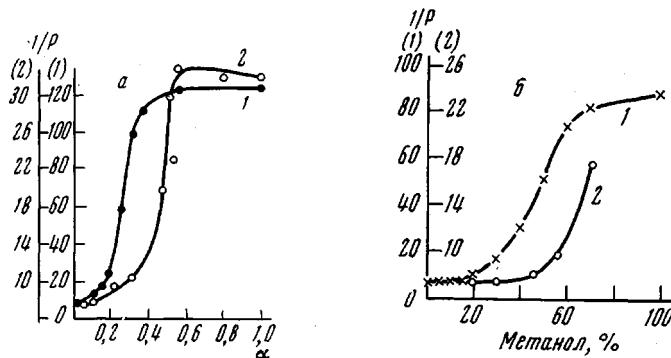
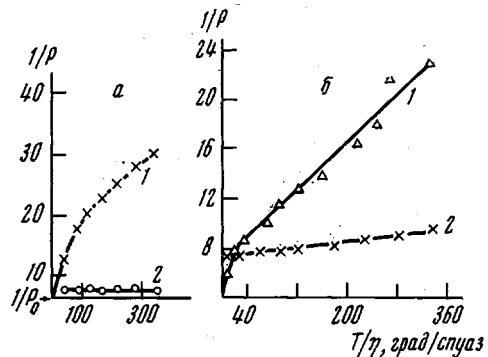


Рис. 8. Зависимость деполаризации люминесценции  $1/P$  от а ПМАК (а) и от количества добавленного метанола (б) для водных растворов комплексов ПОЭ — ПМАК (1) и ПДМЭ — ПМАК (2)

При исследовании раствора ионизованной ПМАК — ЛМ<sub>1</sub> и инсулина в весовом отношении 1 : 1 обнаруживается, что внутримолекулярная подвижность ионизированной ПМАК в ПК значительно меньше, чем в свободной ионизированной ПМАК (рис. 9, а). При этом образование полимерного комплекса фиксировалось независимым методом (гель-хроматографией). Молекулы инсулина при взаимодействии с

Рис. 9. Зависимость поляризации люминесценции от вязкости растворителя при 25° для водных растворов ПДМЭ-1 (1) и комплекса ПДМЭ — ПМАК при соотношении осново-молей 1 : 1 (2) (а) и растворов ПМАК при  $\alpha = 1$  (1) и комплекса ПМАК — инсулин (2) в аммонийном буфере ( $pH = 9,1$ ) (б). Вязкость растворителя в обоих случаях изменяли добавлением сахарозы



макромолекулой ионизированной ПМАК играют роль спивающего агента. Для оценки изменений, происходящих в молекуле инсулина при образовании ПК, следовало бы рассмотреть ПК из инсулина с меткой и немеченой ПМАК.

Мы чрезвычайно признателны М. В. Волькенштейну, В. А. Кабанову, Н. А. Платэ, О. Е. Птицыну и В. А. Самокиш за интерес к работе и ценную дискуссию. Мы сердечно благодарим Н. М. Геллер, М. В. Гликину, В. Б. Луцкic, В. Д. Паутова, В. В. Степанова, И. А. Торчинского, Т. В. Шевелеву, Н. С. Шелехова и Б. В. Шестopalова, принимавших участие в выполнении отдельных этапов работы.

#### Выводы

1. Исследование поляризованной люминесценции (ПЛ) макромолекул в растворе позволяет получить количественную информацию о внутримолекулярной подвижности и определять характерные времена вращательной диффузии участков полимерной цепи с люминесцирующими метками (ЛМ) и наиболее вероятные механизмы подвижности.

2. Метод ПЛ позволяет изучать кинетику внутримолекулярных процессов в индивидуальных макромолекулах самого различного строения в разных растворителях при чрезвычайно малых концентрациях полимера (0,001—0,01%).

3. Внутримолекулярная подвижность оказывается характеристикой, высокочувствительной ко всем типам внутренних и межмакромолекулярных взаимодействий (в полимерных комплексах), взаимодействий макромолекул с различными растворителями, к разным конформационным изменениям макромолекул в растворе.

4. Тщательный анализ всех типов движений, в которых может участвовать ЛМ на макромолекуле, является необходимым условием достаточно строгой количественной интерпретации экспериментальных данных по ПЛ.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 IX 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Boyer, *Polymer Engng Sci.*, 8, 161, 1968.
2. Н. А. Платэ, Сб. Кипетика и механизм синтеза и химических превращений макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 250.
3. A. M. North, *Chem. Ind.*, 1968, 1295.
4. З. А. Карапетян, В. В. Кечервинский, В. П. Рощупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., **B11**, 252, 1969.
5. М. В. Волькенштейн, Молекулы и жизнь, изд-во «Наука», 1965.
6. Ю. Э. Кирш, С. Г. Стародубцев, Ю. Б. Гребенищиков, Г. И. Лихтенштейн, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **194**, 1357, 1970.
7. G. Weber, *Biochem. J.*, **51**, 155, 1952.
8. R. F. Steiniger, H. Edehoch, *Chem. Rev.*, **62**, 457, 1962.
9. Е. В. Ануфриева, Н. Г. Илларионова, С. И. Кленин, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., **7**, 25, 1965.
10. J. Jozefonvicz, *Ann. chimie*, **3**, 37, 1968.
11. T. Nakaya, K. Ohashi, M. Imoto, *Makromolek. Chem.*, **111**, 115, 1968.
12. М. Г. Krakowjak, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., **A14**, 1127, 1972.
13. Ph. Wahl, G. Meuer, J. Parrot, J. Aucinet, *Europ. Polymer J.*, **6**, 585, 1970.
14. М. Г. Krakowjak, Е. В. Ануфриева, В. А. Самокиш, С. С. Скороходов, Авт. свид. 319610, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 33, стр. 79.
15. A. Rembaum, A. Eisenberg, *Macromolek. Revs.*, **1**, 57, 1966.
16. А. С. Черкасов, К. Г. Валдайкина, Высокомолек. соед., **3**, 570, 1961.
17. D. Katz, J. Relis, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-1, 2079, 1968.
18. A. Tegamoto, S. Hiratsuka, I. Nishijima, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 23, 1967.
19. T. Brechtbuhler, M. Maghat, *J. chim. Phys.*, **47**, 679, 1950.
20. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. М. Котон, *Ж. физ. химии*, **31**, 1532, 1957.
21. А. С. Черкасов, К. Г. Валдайкина, Спектроскопия полимеров, Киев, 1968, стр. 126.
22. E. Williams, J. Foster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 242, 1960.
23. Ph. Wahl, *Théses*. Strasbourg, 1962.
24. Ph. Wahl, *J. Polymer Sci.*, **29**, 375, 1958.
25. М. Г. Krakowjak, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., **A11**, 2499, 1969.
26. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Krakowjak, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, **182**, 361, 1968.
27. F. Perrin, *Compt. rend.*, **180**, 581, 1925; **182**, 928, 1926.
28. F. Perrin, *Ann. Phys.*, **12**, 169, 1929.
29. F. Perrin, *Acta Phys. Polon.*, **5**, 335, 1936.
30. Дебай, Полярные молекулы, ОНТИ, 1934.
31. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, 1945.
32. В. Л. Левшиц, ЖРФХО, **56**, 235, 1924.
33. В. Л. Левшиц, *Z. Phys.*, **26**, 274, 1924.
34. П. П. Феофилов, Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, Физматгиз, 1959.
35. С. Чандraseкар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, Изд-во иностр. лит., 1947.
36. А. Крамерс, *Physica*, **7**, 284, 1940.
37. Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов, Физика твердого тела, **4**, 1166, 1962.
38. С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», 1964.
39. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, New York — London, 1961.
40. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
41. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников, Основы молекулярной акустики, изд-во «Наука», 1964.
42. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 570, 1957.
43. Yu. Ya. Gottlieb, Ph. Wahl, *J. chim. Phys.*, **60**, 849, 1963.
44. G. Weber, *Biochem. J.*, **51**, 145, 1952.
45. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи химии, **30**, 895, 1961.
46. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. н., **83**, 63, 1964.
47. N. C. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, London — New York — Sydney, 1967.
48. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., **8**, 692, 1377, 1966; **A9**, 2267, 1967.
49. W. Stockmayer, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 539, 1967.
50. A. M. North, P. J. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1536, 1967.
51. H. Block, A. M. North, *Advances Molecular Relaxation Processes*, v. 1(4), 309, 1970.
52. R. Ullmann, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1558, 1966.
53. W. P. Slichter, D. D. Davies, *Macromolecules*, **1**, 47, 1968.
54. I. E. Anderson, K.-I. Liu, R. Ullmann, *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 257, 1970.

55. Б. З. Волчек, А. И. Кольцов, Т. Н. Некрасова, А. В. Пуркина, Высокомолек. соед., **B12**, 754, 1970.
56. В. Филиппов, Физическая акустика. Свойства полимеров и нелинейная акустика, т. 2, изд-во «Мир», 1969, стр. 9.
57. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова, Вестник ЛГУ, 1958, № 16, 78.
58. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова, Акустический ж., 3, 239, 1957.
59. R. Cerd, I. Lang, S. Canda, J. Polymer Sci., C7, 163, 1964.
60. H. Nomura, S. Kato, J. Miyahara, J. Chem. Soc. Japan, **90**, 250, 1969.
61. H.-J. Bauer, H. Kassler, M. Immendörfer, Disc. Faraday Soc., **49**, 238, 1970.
62. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
63. В. Б. Стрюков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., **A11**, 419, 1969.
64. S. Moriochi, H. Kashiwabara, I. Sohma, N. Yamaguchi, Reports Progr. Polymer Phys., Japan, **11**, 477, 1968.
65. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. Acta, **26**, 1394, 1943; **28**, 1533, 1945; **29**, 71, 609, 1946.
66. W. Kuhn, P. Moser, J. Polymer Sci., **A1**, 151, 1953.
67. J. G. Kirkwood, R. M. Fuoss, J. Chem. Phys., **9**, 329, 1941.
68. Д. Райзман, Д. Кирквуд, Сб. Реология полимеров. Теория и приложения, Изд-во иностр. лит., т. 1, 1962, стр. 579.
69. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **62**, 239, 1948.
70. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, **23**, 563, 1949.
71. Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **140**, 343, 1961.
72. B. Zimm, J. Chem. Phys., **24**, 269, 1956.
73. R. Cerd, J. Polymer Sci., **12**, 15, 35, 1954; **20**, 216, 1956; **23**, 125, 1957.
74. S. Kästner, Kolloid-Z., **178**, 24, 119, 1961.
75. S. Kästner, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **187**, 27, 1963; **189**, 7, 1963.
76. W. H. Stockmayer, W. Gobush, J. Chikahisa, D. K. Carpenter, Disc. Faraday Soc., **49**, 182, 1970.
77. R. A. Orwoll, W. H. Stockmayer, Advances Chem. Phys., **15**, 305, 1969.
78. R. A. Harris, J. E. Hearst, J. Chem. Phys., **44**, 2595, 1966.
79. J. E. Hearst, R. A. Harris, J. Chem. Phys., **45**, 3107, 1966.
80. K. Iwata, M. Kurata, J. Chem. Phys., **50**, 4008, 1969.
81. K. Iwata, J. Chem. Phys., **54**, 12, 1570, 1971.
82. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 154.
83. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., **A11**, 2400, 1969.
84. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., **A12**, 2263, 1970.
85. Ю. Я. Готлиб, Диссертация, 1970.
86. H. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **36**, 227, 1962.
87. H. Verdier, J. Chem. Phys., **45**, 2118, 1966.
88. E. Dubois-Violette, F. Geny, L. Monnery, O. Parody, J. chim. phys. et phys.-chem. biol., **66**, 1865, 1969.
89. L. Monnery, F. Geny, J. Polymer Sci., **C30**, 93, 1970.
90. Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., **A9**, 580, 1967.
91. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Изв. АН СССР, серия физич., **34**, 518, 1970.
92. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, **7**, 372, 1965.
93. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, J. Polymer Sci., **C16**, 3519, 1968.
94. Т. Н. Некрасова, Диссертация, 1970.
95. Д. С. Маркович, Н. В. Умрихина, Р. Т. Фин, Г. Б. Крапивинский, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, **194**, 1365, 1970.
96. Ю. Я. Загянский, Р. С. Незлин, Л. А. Тумерман, Immunochemistry, **6**, 787, 1969.
97. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорододов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, **194**, 1108, 1970.
98. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед. (в печати).
99. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, **186**, 854, 1969.
100. Т. М. Бирштейн, Состояние и роль воды в биологических объектах, изд-во «Наука», 1967, стр. 16.
101. А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B12**, 329, 1970.
102. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A14**, 941, 1972.
103. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, **23**, 1117, 1959.
104. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, **200**, 358, 1971.

INVESTIGATION OF THE INTRAMOLECULAR MOBILITY  
OF MACROMOLECULES IN SOLUTION  
BY THE POLARIZED LUMINESCENCE METHOD

*E. V. Anufrieva, Yu. Ya. Gotlib, M. G. Krakovskyak,  
S. S. Skorokhodov*

S u m m a r y

Investigation of polarized luminescence (PL) of macromolecules in solution affords quantitative information on the intramolecular mobility and allows to determine the characteristic times of rotary diffusion of the polymeric chain segments with luminescent labels and the most likely mobility mechanisms. The PL method can be used to study the kinetics of intramolecular processes in individual macromolecules of widely different structure in different solvents at extremely small polymer concentrations (0,001—0,01%). The intramolecular mobility is highly sensitive to all kinds of intra- and intermacromolecular interactions (in polymeric complexes), to interactions of macromolecules with different solvents, to different conformational changes of macromolecules in solution.

---