

УДК 541.64 : 539.199

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СЕТЧАТЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

*E. B. Ануфриева, Н. П. Кузнецова, М. Г. Краковянк,  
Р. Н. Мишаева, В. Д. Паутов, Г. В. Семисотнов,  
Т. В. Шевелева*

Метод поляризованной люминесценции (ПЛ) применен к исследованию спитой полиметакриловой кислоты с люминесцирующими антраценсодержащими группами (метками) (ПМАК-С-ЛГ), диспергированной в жидких средах. Измерены зависимости поляризации люминесценции таких систем от вязкости жидкой среды. Установлено совпадение параметров ПЛ метки для диспергированной ПМАК-С-ЛГ и растворимой линейной ПМАК-ЛГ, означающее, что в ПЛ диспергированных полимерных систем проявляются параметры молекулярной подвижности системы. Для ПМАК-С-ЛГ (шиватель — этилендиметакриламид, 2,5 мол.%) определены времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность (ВМП) фрагментов спитой ПМАК и ее изменение при ионизации карбоксильных групп. По сравнению с линейной ПМАК-ЛГ обнаружено резкое уменьшение ВМП при введении шивки. Как и в линейной ПМАК-ЛГ, в спитой ПМАК-С-ЛГ происходит значительное кооперативное увеличение ВМП при ионизации карбоксильных групп в узком интервале изменения степени ионизации  $\alpha$ , практически совпадающем с интервалом резкого изменения ВМП линейной ПМАК.

Исследование релаксационных молекулярных параметров сетчатых полимерных систем представляет существенный интерес как для установления закономерностей формирования сетки, так и для изучения процессов функционирования сетчатых полимеров, например ионитов (заметим, что сам вопрос о применимости понятия «молекулярный параметр» к нерастворимым сетчатым полимерным системам требует специального рассмотрения).

Связывание белков и больших органических ионов сетчатыми ионитами зависит не только от строения ионитов, но и от разных факторов, действующих на ионит, например, от степени ионизации карбоксильных групп карбоксилсодержащих ионитов.

Высокая чувствительность внутримолекулярной подвижности (ВМП) линейных карбоксильных полиэлектролитов к химическому строению полимерных цепей, к изменению степени ионизации карбоксильных групп, к конформационным превращениям макромолекул [1, 2] указывает перспективный путь выбора параметров для изучения изменений сетчатого ионита при разных воздействиях. При этом возникает вопрос о возможности определения молекулярных релаксационных параметров сетчатой полимерной системы и о выборе методики их измерения.

ВМП линейных полиэлектролитов широко изучается методом поляризованной люминесценции (ПЛ). Этот метод позволяет получать количественную информацию о ВМП линейных полиэлектролитов любого строения в различных растворителях [1–4]. Мы применили метод ПЛ к изучению релаксационных свойств спитых полиэлектролитов, диспергированных в воде.

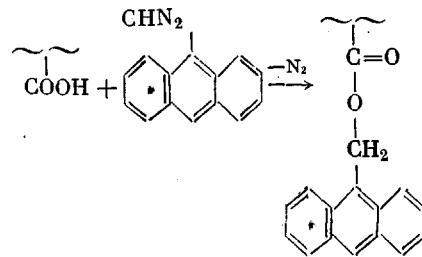
Метод ПЛ основан на изучении поляризации люминесценции люминесцирующих групп (ЛГ), ковалентно связанных с полимером [3, 4]. При использовании в качестве ЛГ антраценового ядра А, связанного с полимером через 9-й углеродный атом антраценовой системы, собственное движение осциллятора ЛГ вокруг связи, примыкающей к А, в ПЛ не проявляется. Возможными движениями осциллятора ЛГ вокруг других связей, соединяющих А с полимером, оказываются лишь незначительные крутильные колебания. Поэтому основными типами движения осциллятора ЛГ (т. е. антраценового ядра), проявляющимися в ПЛ, становятся переносное движение в мономерном звене с ЛГ вокруг связей основной цепи, примыкающих к этому звену, и колебательное подстраивание основной полимерной цепи.

Вероятность крутильных колебаний осциллятора ЛГ вокруг связей, соединяющих ЛГ с полимерной цепью, проявляется в величине параметра люминесцирующей метки, отражающего способ присоединения ЛГ к полимерной цепи [3, 4]. Для полимеров различного строения в разных растворителях параметр  $1/P_0'$ , характеризующий данный тип ЛГ и ее связь с полимером, сохраняет постоянное значение. При использовании А в качестве ЛГ исключением является величина  $1/P_0'$  для структурированных макромолекул в воде. В этом случае изменение величины  $1/P_0'$  обусловлено внутренней структурой макромолекул, и при ее разрушении параметр  $1/P_0'$  принимает стандартные значения [3, 4]. Следовательно, величина  $1/P_0'$  и закономерности ее изменения могут быть выбраны в качестве критерия применимости метода ПЛ к изучению релаксационных свойств сплошных полимерных систем, диспергированных в жидких средах. При этом совпадение параметров  $1/P_0'$  для сплошных и линейных полимерных систем означало бы, что и в нерастворимых, но диспергированных в жидкой среде полимерных системах, измеряемые параметры являются молекулярными характеристиками исследуемой системы, так как отражают процессы, протекающие на молекулярно-структурном уровне. Кроме того, проявление молекулярного механизма движения осциллятора ЛГ в сплошных диспергированных полимерных системах, оцениваемое при сопоставлении величин  $1/P_0'$  для одинаковых ЛГ в линейных и сплошных полимерных системах, указывало бы на возможность проявления и, следовательно, на возможность исследования других типов молекулярного движения линейных фрагментов или узлов полимерных сеток в зависимости от расположения ЛГ.

Для исследования возможностей метода ПЛ при изучении релаксационных свойств сплошных полимерных систем, диспергированных в жидкой среде, в качестве объекта исследования целесообразно использовать такие сетчатые полимеры с ковалентно присоединенными люминесцирующими метками, линейные аналоги которых с тем же типом люминесцирующих меток подробно исследованы методом ПЛ. В настоящей работе в качестве объекта исследования была выбрана сетчатая полиметакриловая кислота с люминесцирующими метками 9-антрилацилоксиметановой структуры (ПМАК-С-ЛГ). Линейная ПМАК с люминесцирующими метками того же типа (ПМАК-ЛГ) была ранее подробно исследована методом ПЛ [4]. Установлены закономерности ПЛ и ВМП при различных воздействиях на ПМАК-ЛГ. Кроме того, люминесцирующие метки 9-антрилацилоксиметановой структуры относятся к числу ЛГ, изученных нами наиболее широко [3, 4].

Сетчатая полиметакриловая кислота (ПМАК-С) получена при свободно-радикальной сополимеризации метакриловой кислоты с этилендиметакриламидом (2,5 мол. %). После диспергирования ПМАК-С в воде была выделена дисперсия с размерами частиц ~0,5 мкм. Набухшие в метаноле дисперсные частицы ПМАК-С были обработаны 9-антрилдиазометаном, при реакции которого с карбоксильными группами ПМАК-С образуются присоединенные к полимеру 9-антрилацилоксиметановые метки.

новые ЛГ (одна ЛГ на  $\sim 1000$  мономерных звеньев ПМАК) [5]



Измерения поляризации люминесценции выполнены на установке, описанной в работе [6]. Люминесценцию возбуждали естественным светом линии 365 нм спектра ртутной лампы ДРШ-250 и выделяли скрепленным фильтром с максимумом пропускания 436 нм. Значения длительности люминесценции  $\tau_\phi$  определены на флуорометре ГОИ ИФ-39\*. Зависимости  $1/P$  от  $T/\eta$  ( $P$  – поляризация люминесценции,  $T$  – температура,  $^{\circ}\text{K}$ ,  $\eta$  – вязкость растворителя) измеряли при постоянной температуре ( $25^{\circ}$ ), вязкость растворителя изменяли добавлением сахарозы. Степень ионизации макромолекулы изменяли введением NaOH в раствор и определяли степенью нейтрализации карбоксильных групп поликислоты.

На рис. 1 представлены зависимости обратной величины поляризации люминесценции  $1/P$  ПМАК-С-ЛГ от вязкости водно-сахарозного раствора  $\eta$ , используемого в качестве жидкости для диспергирования спитого полизелектролита при  $25^{\circ}$ . Важно отметить, что кривые  $1/P=f(T/\eta)$  для ПМАК-С-ЛГ имеют вид, характерный для аналогичных кривых истинных растворов линейных полимеров [3, 4]. Анализ представленных на рис. 1 кривых показывает, что параметр  $1/P_0'$  при степенях ионизации  $\alpha=0$  и 1 карбоксильных групп спитой ПМАК-С-ЛГ принимает значения, характерные для ПЛ водных растворов линейной ПМАК-ЛГ при соответствующих значениях  $\alpha$  (рис. 2, б). Следовательно, крутильные колебания осциллятора ЛГ в спитой ПМАК реализуются так же, как в истинном растворе линейной ПМАК. Этот факт дает основания полагать, что метод ПЛ может быть применен для изучения и других молекулярных релаксационных параметров спитой полимерной системы, например движения линейных фрагментов полимерных цепей ПМАК, расположенных между узлами спивок. Из наклона линейных участков зависимостей  $1/P=f(T/\eta)$  (рис. 1) на основе формулы (1) можно определить значение времени  $\tau_w$ , характеризующего ВМП фрагментов полимерных цепей

$$\tau_w = \frac{\left( \frac{1}{P_0'} + \frac{1}{3} \right) \cdot 3\tau_\phi}{1/P - 1/P_0'} \quad (1)$$

Следует отметить, что такой молекулярный параметр ЛГ, как длительность свечения  $\tau_\phi$ , также не изменяется при переходе от истинных водных растворов линейной ПМАК-ЛГ к диспергированным в воде спитым полимерным системам типа ПМАК-С-ЛГ ( $\tau_\phi=10,3$  нсек).

На рис. 2, а представлена зависимость  $\tau_w(\alpha)$ , описывающая изменение ВМП фрагментов ПМАК в спитой системе при ионизации карбоксильных групп ПМАК-С-ЛГ. Для сопоставления на рис. 2, а представлена аналогичная зависимость для линейной ПМАК, полученная нами ранее [1, 3, 4]. Таблица позволяет провести сопоставление времен  $\tau_w$  для спитой системы ПМАК-С-ЛГ, диспергированной в воде, и для линейных цепей ПМАК-ЛГ при одинаковых степенях ионизации  $\alpha$ . Из рис. 2 и таблицы следует, что в спитой ПМАК, как и в линейной, практически при одних и тех же значениях  $\alpha$  происходит конформационный переход, хотя внутренняя

\* Авторы благодарны Т. В. Веселовой и В. И. Широкову за работу по измерению  $\tau_\phi$ .

структурой спицой ПМАК оказывается несколько стабильнее, что заслуживает дополнительного внимания и специального обсуждения. Конформационный переход в спицой ПМАК проявляется более резко и четко, чем в линейной ПМАК. Это следует из сопоставления как зависимостей  $\tau_w(\alpha)$ , так и зависимостей  $1/P_0'(\alpha)$  для обеих систем. При этом для ПМАК-С-ЛГ по сравнению с ПМАК-ЛГ характерно значительное уменьшение ВМП: для неионизированной ПМАК — в 4,5 раза, для ионизированной ( $\alpha=1$ ) — в 3 раза.

Можно предполагать, что конформационные превращения фрагментов спицой ПМАК, как и в случае линейной ПМАК, обусловлены разруше-

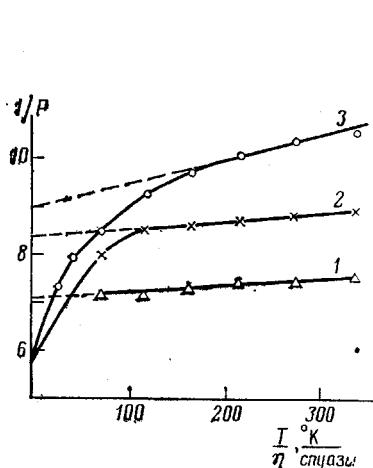


Рис. 1

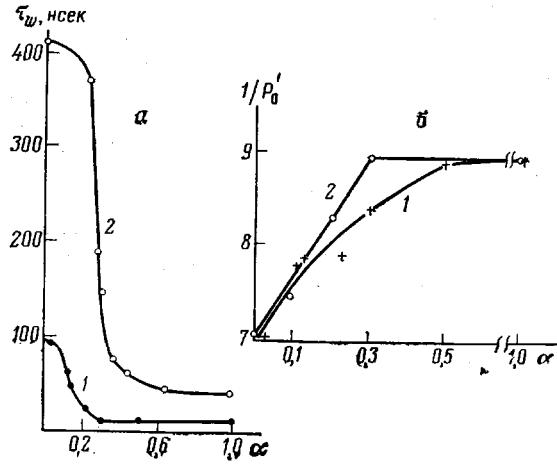


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости  $1/P(T/\eta)$  для спицой ПМАК-С-ЛГ, диспергированной в водно-сахарозных смесях при степенях ионизации ПМАК: 0(1), 0,2(2) и 0,3(3)

Рис. 2. Зависимости времени релаксации  $\tau_w(\alpha)$  (а) и параметра ПЛ  $1/P_0'(\alpha)$  (б) для линейной растворимой ПМАК-ЛГ в воде (1) и спицой ПМАК-С-ЛГ, диспергированной в воде (2); концентрация линейной и спицой ПМАК — 0,02%

нием локальных структурированных участков фрагментов цепей ПМАК [1, 3, 4]. Чувствительным индикатором наличия структурированных участков в линейной ПМАК является способность структурированной ПМАК (при  $\alpha < 0,12$ ) в отличие от неструктурных макромолекул полиакриловой кислоты (ПАК) при  $\alpha=0$  связывать молекулы красителя — акридинового оранжевого (АО) при низком содержании АО в растворе (1 молекула АО на 300 звеньев ПМАК) [7]. Степень связывания АО с ПМАК фиксируется методом ПЛ в полосе люминесценции мономерного АО, связанного с ПМАК (540 нм) при возбуждении люминесценции АО линией 436 нм. Из таблицы следует, что ПМАК при  $\alpha=0$  как линейного, так и сетчатого строения, в отличие от ПАК, хорошо связывает молекулы АО. Четко выраженная способность спицой ПМАК взаимодействовать с АО при  $\alpha=0$  и ее уменьшение при ионизации карбоксильных групп означает, что при переходе от  $\alpha=0$  к более высоким значениям  $\alpha$  происходит кооперативное разрушение локальных структур, присущих неионизированной спицой ПМАК. Наблюдаемый конформационный переход в ПМАК-С происходит в области тех же значений  $\alpha$ , при которых отмечена аномалия на кривых потенциометрического титрования спицой ПМАК. Существенно также, что резкое изменение ВМП спицой ПМАК в указанном интервале  $\alpha$  сопровождается значительным изменением коэффициента набухания исследуемой системы. Эти данные подтверждают, что и в случае спицовых полимеров ВМП является чувствительным индикатором изменения свойств полимерной системы. С другой стороны, показано, что реакцион-

Времена релаксации  $\tau_w$ , характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных систем, и значения обратной величины ПЛ АО в воде в присутствии исследуемых поликислот (без меток) при  $\alpha=0,25^\circ$   
(ПМАК(ПАК)+АО(1 молекула АО на 300 звеньев кислоты))

$\alpha$	$\tau_w^1$ *	$\tau_w^2$ **
0	90	410
0,1	63	370
0,4	13	64
1,0	15	44
Система		
ПМАК+АО	ПМАК-С+АО	ПАК+АО
$1/P (\alpha=0)$		
4,6	4,6	8,0

\* Линейная ПМАК-ЛГ, растворенная в воде.

\*\* Сшитая ПМАК-С-ЛГ, диспергированная в воде, при различных степенях ионизации  $\alpha$  карбоксильных групп ПМАК.

ная способность макромолекул связана с ВМП полимерных цепей [8]. Поэтому можно ожидать, что динамические характеристики спицовых полимерных систем проявятся при связывании белков и больших органических ионов сетчатыми полиэлектролитами.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
31 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
2. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 186, 854, 1969.
3. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
4. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
5. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A11, 2499, 1969.
6. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 372, 1965.
7. E. V. Anufrieva, T. M. Birshtein, T. N. Nekrasova, O. B. Ptytsyn, T. V. Sheveleva, J. Polymer Sci., C 16, 3519, 1968.
8. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. Д. Ананьевва, Ю. Я. Готлиб, Р. А. Громова, С. П. Козел, Г. И. Лашков, В. Б. Лущик, В. Д. Паутов, С. С. Скороходов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 224, 873, 1975.