

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 11

УДК 541.64 : 539.2 : 535.37

## ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ОСНОВНОЙ И БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*Анудриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковянк М. Г.,  
Паутов В. Д., Шелехов Н. С.*

На основе данных, полученных методом поляризованной люминесценции для ПММА с люминесцирующими группами (антраценовыми ядрами), введенными в меточных количествах в основную цепь, в боковые цепи различного строения или на конец макромолекулы, проведен теоретический анализ внутримолекулярной подвижности «меченых» фрагментов полимерной цепи. Установлено, что паряду с высокочастотными крутильно-колебательными движениями малой амплитуды с временами  $\tau_{\text{в.ч.}}$ , много меньшими длительности возбужденного состояния  $\tau_{\phi}$  люминесцирующих групп, боковым цепям и концевым сегментам макромолекул присущи сравнительно медленные низкочастотные движения (поворотная изомеризация или сочетание перескоков и колебаний) с  $\tau_{\text{в.ч.}} = \tau_{\text{др.}} \sim \tau_{\phi}$  и со значительной амплитудой перескоков. В рамках простой модели совместного комбинированного движения основной и боковых цепей полимера даны оценки  $\tau_{\text{в.ч.}}$  в зависимости от химического строения «меченых» боковых цепей. Полученные результаты могут быть использованы при анализе влияния внутримолекулярной подвижности макромолекул на их реакционную способность.

При исследовании химических реакций с участием функциональных групп макромолекул возникает проблема взаимосвязи реакционной способности этих групп с динамическими характеристиками макромолекулы [1, 2]. Подвижность выделенного участка макромолекулы может быть исследована методами, позволяющими отличать данный участок от всех остальных, например, с помощью люминесцирующей группы (ЛГ) (метки-индикатора). Измерение динамических параметров меток дает информацию о подвижности исследуемого участка полимерной цепи. В работах [3–7] было показано, что времена релаксации  $\tau_{\omega}$ , определяемые методом поляризованной люминесценции для макромолекул с люминесцирующими группами в боковых радикалах (ЛГ-II) существенно отличаются от времен  $\tau_{\omega}$  для макромолекул того же строения, но с люминесцирующей группой, расположенной в основной цепи (ЛГ-I). Эти отличия указывают на то, что в макромолекулах с ЛГ-II проявляется новый релаксационный процесс по сравнению с макромолекулами с ЛГ-I. Этот процесс естественно связать с движениями, происходящими в боковых цепях макромолекул, содержащих люминесцирующие группы.

Данная работа посвящена анализу возможных типов движений в боковых цепях макромолекул и методам оценки времен релаксации, характеризующих эти движения. В работе обсуждаются результаты эксперимента для макромолекул с люминесцирующими группами определенного строения. В качестве люминесцирующей группы используется антраценовая группа. Строение боковых цепей с люминесцирующими группами широко варьируется (таблица). Кроме того, при различных способах присоединения указанных групп к боковой цепи изменяется угол между

осью вращения осциллятора излучения люминесцирующей группы и направлением самого осциллятора.

В работах [6, 7] было установлено существование нескольких типов релаксационных процессов, проявляющихся в поляризованной люминесценции макромолекул с антраценовыми люминесцирующими группами. В [7] был определен сравнительный вклад в поляризацию люминесценции быстрых (высокочастотных) движений с временем  $\tau_{\text{в.ч.}}$ , меньшими,

Параметры внутримолекулярной подвижности для высокочастотных  $\tau_{\text{в.ч.}} \ll \tau_{\phi}$  и медленных  $\tau \sim \tau_{\phi}$  релаксационных процессов в основной цепи ПММА и в боковых цепях различного строения с люминесцирующими группами \*

	ЛГ-I		ЛГ-II			(ЛМ <sub>10</sub> )
	ЛГ-I (II) (JIM <sub>5</sub> ) **	ЛГ-II (I) (JIM <sub>6</sub> )	(JIM <sub>12</sub> )	(JIM <sub>2</sub> )	(JIM <sub>1</sub> )	
Обозначение и строение боковых цепей с люминесцирующими группами						
$1/P_0'$	7	8,2	11	9	9	13
$1/P_0$	5,7	5,7	7,3	6	5,7	5,7
$f = \frac{1/P_0' - 1/P_0}{1/P_0' + 1/3}$	0,18	0,29	0,33	0,32	0,36	0,55
$\sqrt{\langle \theta^2 \rangle}$	13°	17°	$\sqrt{\langle \theta^2 \rangle} = 19^\circ$ $\sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} = 9^\circ$	19°	20°	30°
$\tau_{\phi}^{***}$ , нсек	7,2	7,6	3,4	8,9	4,3	5,8
$\tau_{\text{в.ч.}}$ , нсек	8,3	7,5	5,1	5,5	3,9	3,1
$\tau_{\text{оп.}}$ , нсек	8,3	7,5	7,5	7,5	7,5	(8,3) (7,5)
$f'$			1-0,5	1-0,5	1-0,75	1-0,8 1-0,8
$(\tau_{\text{лг.}})_{\text{макс.}}$ , нсек			16	21	5,3	5,0 5,3

\* Измерения проводили при 25° в метилакетате и в смешанных растворителях метилакетат — триакетин различного состава. Все значения времен релаксации приведены к одному значению вязкости растворителя  $\eta=0,38$  спуз.

\*\* Обозначение люминесцирующих меток (ЛМ) приводится в соответствии с предыдущими публикациями.

\*\*\* Значения  $\tau_{\phi}$  измерены на флуорометре ГОИ ИФ-39 Т. Т. В. Веселовой и В. И. Широковым, которым авторы приносят глубокую благодарность.

чем длительность свечения  $\tau_{\phi}$  для рассматриваемого типа люминесцирующей группы. Были оценены величины амплитуд этих высокочастотных движений [8]. Быстрые высокочастотные процессы с  $\tau_{\text{в.ч.}} < \tau_{\phi}$  проявляются в поляризации люминесценции меченых макромолекул в достаточно вязких средах при низких значениях  $T/\eta$ , когда более медленные низкочастотные движения еще не влияют на поляризацию люминесценции  $P$ . Сами значения  $\tau_{\text{в.ч.}}$  можно оценить из наклона касательной к кривой  $\frac{1}{P} = f \left( \frac{T}{\eta} \right)$  при  $\frac{T}{\eta} \rightarrow 0$ . Из эксперимента обычно оценивается лишь

верхний предел значений  $\tau_{\text{в.ч.}}$ , поскольку не всегда удается реализовать условия  $T/\eta \rightarrow 0$ . Влияние химического строения боковых цепей на время  $\tau_{\text{в.ч.}}$ , их сравнительные вклады — веса  $f$  и на средние квадратичные амплитуды  $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle}$  было изучено в работах [7, 8].

Величина поляризации люминесценции меченых макромолекул в растворе связана со спектром времен релаксации внутримакромолекулярных движений фундаментальным соотношением

$$Y = \frac{\frac{1}{P} + \frac{1}{3}}{\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3}} - \frac{1}{\sum_j \frac{f_j}{1 + 3 \frac{\tau_\phi}{\tau_j}}}, \quad (1)$$

где  $f_j$  — веса (вклады) и  $\tau_j$  — времена отдельных релаксационных процессов;  $P_0$  — предельная поляризация люминесценции.

Простейшим является предположение о наличии в макромолекулах только двух основных релаксационных процессов — сравнительно медленного движения основной цепи с временем  $\tau_{оп}$ , соизмеримым с  $\tau_\phi$ , и уже упоминавшегося высокочастотного процесса в боковых цепях с  $\tau_{в.ч} \ll [\tau_\phi \text{ и } \tau_{оп}]$ . Однако экспериментальные данные не удается описать соотношением (1) в рамках сделанного выше простейшего предположения.

Для удовлетворительного описания экспериментально наблюдаемой зависимости  $Y(T/\eta)$  приходится ввести допущение, что в макромолекулах с ЛГ-II наряду с движением цепи с  $\tau_{оп}$  и высокочастотными движениями с  $\tau_{в.ч}$  существует медленное низкочастотное движение в боковом радикале с характерным временем  $\tau_{лг}$  ( $\sim \tau_\phi$  и  $\tau_{оп}$ ). Это движение комбинируется с движением основной цепи и проявляется в виде совместного процесса с временем

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_{оп}} + \frac{1}{\tau_{лг}} \quad (2)$$

В области достаточно больших  $T/\eta$  ( $> 1-2 \cdot 10^4$  град/см<sup>2</sup>аз), когда  $\tau_{в.ч} \sim \frac{\eta}{T}$  значительно превышает  $\tau_{в.ч} \left( \frac{T}{\eta} \right) \sim 1$  мсек (приведенные к  $\frac{T}{\eta} = 7,8 \cdot 10^4$  град/см<sup>2</sup>аз), наблюдается протяженный практически линейный участок  $1/P = f \left( \frac{T}{\eta} \right)$ . В этом интервале изменения  $\frac{T}{\eta}$  зависимость  $1/P$  от  $T/\eta$  определяется уже преимущественно вкладом низкочастотных движений  $\tau_{оп}$  и  $\tau'$  и описывается соотношением

$$Y' = \frac{1/P + 1/3}{1/P_0' + 1/3} \approx \frac{1}{\sum_j \frac{f'_j}{1 + 3 \frac{\tau_*}{\tau'_j}}}, \quad (3)$$

где величина  $1/P_0'$ , получаемая при экстраполяции линейного участка  $Y \left( \frac{T}{\eta} \right)$  к  $\frac{T}{\eta} \rightarrow 0$  определяет вклад  $f$  высокочастотных движений, «срабатывающих» уже к началу области линейного поведения  $Y \left( \frac{T}{\eta} \right)$ .

Веса  $f'_j$  дают сравнительные вклады только различных низкочастотных процессов.

В соответствии с изложенной выше моделью движения в боковых цепях принимаем двухвременное приближение для  $Y'$  [5, 9]

$$Y' = \frac{1}{\frac{1-f'}{1+3\frac{\tau_\phi}{\tau_{оп}}} + \frac{f'}{1+3\tau_\phi \left( \frac{1}{\tau_{оп}} + \frac{1}{\tau_{лг}} \right)}}, \quad (4)$$

где  $f'$  – относительный вклад в поляризацию люминесценции от совместного процесса с временем  $\tau'$ , а  $(1-f')$  – вклад «чистого» переносного движения люминесцирующих групп вместе с цепью, характеризуемого временем  $\tau_{оп}$ .

Величина  $f'$  является мерой изотропности распределения ориентаций осциллятора антраценовой группы в боковой цепи с люминесцирующей группой, которое осуществляется за счет поворотной изомеризации или других типов медленных движений (комбинации крутильных колебаний и перескоков, накопления колебаний) в боковой цепи. Таким образом,  $f'$  является мерой равновесной гибкости боковой цепи. Для достаточно длинных и гибких боковых цепей или при наличии нескольких возможных ориентаций антраценовой группы, при присоединении ее к боковой цепи не через мезо-углеродные (т. е. 9-й или 10-й) атомы антраценовой системы  $f'$  будет приближаться к единице. Большим значениям  $f'$  соответствуют большие углы между разрешенными положениями осцилляторов в боковых цепях или поворотно-изомерном механизме движения или большие амплитуды колебательных движений. Этот вывод подтверждается результатами расчета для конкретных конформаций боковых цепей. В предельном случае, если  $f'=1$ ,

$$Y' \approx 1 + 3\tau_\phi \left( \frac{1}{\tau_{оп}} + \frac{1}{\tau_{лг}} \right) \quad (5)$$

Тогда определяемое из опыта по наклону линейной зависимости  $Y' \left( \frac{T}{\eta} \right)$  среднее время  $\tau_w$  будет просто равно времени совместного процесса

$$\frac{1}{\tau_w} = \frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_{лг}} + \frac{1}{\tau_{оп}} \quad (6)$$

Зависимость  $Y' \left( \frac{T}{\eta} \right)$  становится строго линейной (если  $\tau_{лг} \sim \frac{\eta}{T}$  и  $\tau_{оп} \sim \frac{\eta}{T}$ ). Однако практически линейная зависимость  $1/P$  (или  $Y'$ ) от  $\frac{T}{\eta}$  в широком интервале  $1/P$  или  $T/\eta$  сохраняется и при наличии двух и более времен релаксации, т. е. при  $f' < 1$ , если эти времена не сильно отличаются друг от друга [10]. В этом случае для  $\tau_w$  можно использовать приближенное выражение (применимое строго при  $\frac{\tau_\phi}{\tau_{оп}} \ll 1$  и  $\frac{\tau_\phi}{\tau'} \ll 1$ ):

$$\frac{1}{\tau_w} = \frac{1}{\tau_{оп}} + \frac{f'}{\tau_{лг}} \quad (7)$$

Применение (7) отвечает линейной аппроксимации  $Y'$ :

$$Y' \approx 1 + 3 \frac{\tau_\phi}{\tau_w (\tau_{оп}, \tau_{лг}, f')} \quad (8)$$

Точность приближений (7) и (8) для конкретных значений  $Y'$ ,  $P$ ,  $\tau_w$  и  $f'$  проверяется путем сопоставления величин  $1/P$  (или  $Y'$ ), вычисленных с помощью (7) и (8) и по точной «двухвременной» формуле (4).

Использование формулы (6) ( $f'=1$ ) дает оценку верхнего предела  $\tau_{\text{лг}}$  значений времен релаксации для медленных процессов, осуществляющихся в боковой цепи (с  $\tau_{\text{лг}} \sim \tau_\Phi$ ). Для оценки нижнего предела  $[\tau_{\text{лг}}]_{\min}$  следует выбрать наименьшее значение  $f'$ , совместимое с условием практически линейной зависимости  $Y' \left( \frac{T}{\eta} \right)$  при  $\frac{T}{\eta} > 1 - 2 \cdot 10^4$  град/паз.

Представленные в таблице данные на примере ПММА показывают, как строение боковой цепи, соединяющей люминесцирующую группу с основной цепью ПММА, и место присоединения боковой цепи к антраценовому ядру влияют на времена, характеризующие скорость перегруппировок в боковых цепях с люминесцирующей группой, осуществляющихся совместно с движением основной цепи.

За время  $\tau_{\text{оп}}$  следует принять значение  $\tau_w$  для макромолекул ПММА с люминесцирующей группой в основной цепи [4]. Для учета влияния взаимного расположения оси вращения указанной группы и основной цепи были сопоставлены данные поляризации люминесценции для макромолекул ПММА с люминесцентными группами, включенными в основную цепь ЛГ-I (||), и с люминесцентными группами, непосредственно присоединенными к цепи сбоку ЛГ-I (⊥). Была обнаружена небольшая анизотропия вращательной диффузии для осцилляторов излучения, ориентированных преимущественно вдоль или поперек цепи, т. е. для «продольных» или «поперечных» релаксационных процессов.  $\tau_w$  для ЛГ-I (||) составляет 8,3 нсек;  $\tau_w$  для ЛГ-I (⊥) — 7,5 нсек.

Поскольку в данной работе изучаются движения в боковых цепях макромолекул ПММА, то в качестве  $\tau_{\text{оп}}$  естественно использовать значение  $\tau_{\text{оп}} = \tau_w$  [ЛГ-I (⊥)].

Из данных таблицы следует, что характерной особенностью медленных типов движений изученных боковых цепей и концевых участков макромолекул ПММА являются сравнительно большие значения времен  $\tau_{\text{лг}}$ . Оцененные величины времен  $\tau_{\text{лг}}$  для коротких боковых цепей (ЛМ<sub>12</sub>) превышают значения времен  $\tau_{\text{оп}}$  для основной цепи. Даже для наиболее гибких боковых цепей (ЛМ<sub>1</sub>) времена  $\tau_{\text{лг}}$  оказались лишь немногим меньше, чем времена  $\tau_{\text{оп}}$ . Таким образом, для всех рассмотренных типов боковых цепей различной длины и гибкости, в том числе и при наличии собственного вращения антраценовой группы, проявляющегося в поляризации люминесценции (ЛМ<sub>12</sub>), взаимодействия боковой цепи с соседними звеньями цепи приводят к сильной заторможенности внутргрупповых движений, сопоставимой или даже превышающей заторможенность внутреннего вращения в основной цепи. В то же время прослеживается четкое влияние изменения строения боковой цепи или перехода к более подвижному концевому сегменту цепи на параметры внутримолекулярной подвижности как для высокочастотных движений, так и для медленных релаксационных процессов.

В случае высокочастотных процессов изменения в строении боковой цепи в основном проявляются в изменении амплитуды высокочастотных движений (таблица). Однако наиболее отчетливо вариация строения боковых цепей макромолекул сказывается на значениях  $\tau_{\text{лг}}$ .

Удлинение боковой цепи и удаление антраценовой группы от основной цепи ослабляют взаимодействия боковых цепей с соседними звеньями макромолекулы, что немедленно проявляется в уменьшении значений  $\tau_{\text{лг}}$  от  $(\tau_{\text{лг}})_{\max} = 16$  нсек (для ЛМ<sub>12</sub>) до  $(\tau_{\text{лг}})_{\max} = 5,3$  нсек (для ЛМ<sub>1</sub>).

Нагружение боковой цепи путем присоединения метильной группы к 10-углеродному атому антраценовой системы при практическом сохранении длины боковой цепи сразу проявляется в увеличении среднего вре-

мени поворотной изомеризации боковой цепи ( $\text{LM}_2$  по сравнению с  $\text{LM}_1$ ). Метильная группа на конце довольно длинной боковой цепи все еще достаточно сильно взаимодействует с другими звеньями в макромолекуле даже в «неструктурированном» рыхлом клубке.

Найдены различия в параметрах рассматриваемых релаксационных процессов для концевых или срединных участков основной цепи. Концевой сегмент цепи с люминесцирующей группой ( $\text{LM}_{10}$ ) оказывается еще более подвижным, чем боковая цепочка ( $\text{LM}_1$ ), что, вероятно, отражает и увеличение собственной подвижности концевого сегмента основной цепи с люминесцирующей группой и ослабление взаимодействий концевого сегмента с этой группой и предшествующих ему звеньев цепи, расположенных только по одну сторону от выделенного участка цепи с люминесцирующей группой, в отличие от боковых цепей с такими группами, которые взаимодействуют со звеньями по обе стороны от них.

Таким образом, изменение химического строения боковой цепи ПММА с антраценовым ядром, удлинение бокового радикала (удаление люминесцирующей метки от основной цепи), переход от срединных к концевым сегментам цепи показывают, что можно направленным образом влиять на амплитуды высокочастотных процессов и на характерные времена более медленных релаксационных процессов выделенных участков макромолекулы. Обнаруженные закономерности в связи с полученными ранее данными о корреляции химического поведения и внутримолекулярной подвижности макромолекул [1, 2] указывают на возможные механизмы влияния химического строения релаксационного центра и его положения на цепи, видов и свойств молекулярных движений, обусловливающих взаимное подстраивание реакционного центра и реагента, на химическое поведение макромолекулы, реакционную способность ее функциональных групп.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *M. G. Krakovjak, E. B. Anufrieva, M. B. Volkenshteyn, T. D. Anan'eva, Yu. Ya. Gotlib, R. A. Grromova, C. P. Kozel, G. I. Lashkov, B. B. Lushnik, B. D. Pautov, C. S. Skorohodov, T. V. Shveleva*, Докл. АН СССР, 224, 873, 1975.
2. *M. G. Krakovjak, E. B. Anufrieva, T. D. Anan'eva, B. B. Lushnik, B. D. Pautov, N. S. Shemelev, C. S. Skorohodov*, Изв. АН СССР, серия физич., 39, 2354, 1975.
3. *E. B. Anufrieva, M. B. Volkenshteyn, Yu. Ya. Gotlib, M. G. Krakovjak, I. A. Tordinский, T. V. Shveleva*, Изв. АН СССР, серия физич., 34, 518, 1970.
4. *E. B. Anufrieva, M. B. Volkenshteyn, Yu. Ya. Gotlib, M. G. Krakovjak, C. S. Skorohodov, T. V. Shveleva*, Докл. АН СССР, 194, 1108, 1970.
5. *E. B. Anufrieva, Yu. Ya. Gotlib, M. G. Krakovjak, C. S. Skorohodov*, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
6. *E. B. Anufrieva*, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1974.
7. *E. B. Anufrieva*, Сб. Спектроскопические методы исследования полимеров, «Знание», 1975, стр. 35.
8. *E. B. Anufrieva, Yu. Ya. Gotlib, M. G. Krakovjak, B. D. Pautov*, Высокомолек. соед., A18, 2742, 1976.
9. *Yu. Ya. Gottlieb, Ph. Wahl*, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 60, 849, 1963.
10. *G. Weber*, Biochem. J., 51, 145, 1952.