

**ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ
МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ
МАТРИЦАМИ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

*Анушфриева Е. В., Белозерова О. А., Паутов В. Д.,
Паписов И. М.*

В кооперативных реакциях между комплементарными олигомерами и матрицами (олигомер и матрица — макромолекулы, реагирующие с образованием поликомплекса, причем длина цепочек олигомера значительно меньше длины цепей матриц) в ряде случаев наблюдается «самоорганизация» реакционных систем, выражаяющаяся в существенном отклонении распределения олигомеров по матрицам от закона случая. Так, в работах [1, 2] было обнаружено, что в системах полиэтиленгликоль (ПЭГ) — полиметакриловая кислота (ПМАК) и поливинилпирролидон — ПМАК цепочки олигомеров — ПЭГ и поливинилпирролидона распределяются между макромолекулами ПМАК (матрицами) по принципу «все или ничего», если суммарная степень заполнения матрицы олигомеров $\beta < 1$ ($\beta = n_x/n_0$, где n_0 — максимальное число олигомеров, способных связаться с матрицей, n_x — число олигомеров, ассоциированных с матрицами). Иными словами, в растворе часть матриц практически полностью заполнена олигомером, а другая практически свободна от олигомера. Характер распределения олигомера между матрицами зависит от химической природы матрицы и реакционной среды [2].

Образование поликомплекса (ПК), как правило, сопровождается резким изменением внутримолекулярной подвижности макромолекул, составляющих ПК, за счет образования непрерывных последовательностей связей между звеньями комплементарных полимерных цепей [3—5]. Это дает возможность использования динамических параметров взаимодействующих макромолекул для установления характера распределения олигомеров между матрицами. В данной работе с этой целью был использован метод поляризованный люминесценции, позволяющий определять в растворах времена релаксации τ_w макромолекул, меченых люминесцентной меткой [3, 4]. В качестве объектов исследования служили системы ПМАК—ПЭГ и ПАК—ПЭГ (ПАК — полиакриловая кислота).

ПМАК и ПАК были получены и расфракционированы на основе методов, описанных в [6]. Молекулярные массы ПМАК и ПАК, равные 120 000, определяли вискозиметрически. Были использованы образцы ПЭГ фирмы Шукарт (ФРГ) молекулярной массы 20 000. Времена, характеризующие внутримолекулярную подвижность макромолекул, определяли методом поляризованной люминесценции [3, 4] при 25° для образцов ПМАК* и ПАК* с антрилацилоксиметановыми люминесцирующими метками в количестве 1 метка на 1000 мономерных звеньев поликислоты*.

В работах [3—5] было установлено, что времена релаксации τ_w , характеризующие внутримолекулярную подвижность ПМАК*, при образовании ПК (ПМАК*—ПЭГ) в воде увеличиваются от 77 до 290 $\mu\text{сек}$, а для систем ПАК*—ПЭГ от 18 до 50 $\mu\text{сек}$. Значения τ_w для ПК получены для систем ПМАК*—ПЭГ и ПАК*—ПЭГ при $\beta=1$ и концентрации поликислоты 0,3%. На рисунке представлено изменение τ_w макромолекул ПМАК* и ПАК* в присутствии ПЭГ в воде при различных β , т. е. различных соотношениях взаимодействующих компонентов ПМАК*—ПЭГ и ПАК*—ПЭГ. Анализ

* Авторы глубоко признательны М. Г. Краковяку за предоставленные образцы ПАК* и ПМАК*. Знак * используется для обозначения макромолекул с люминесцирующими метками.

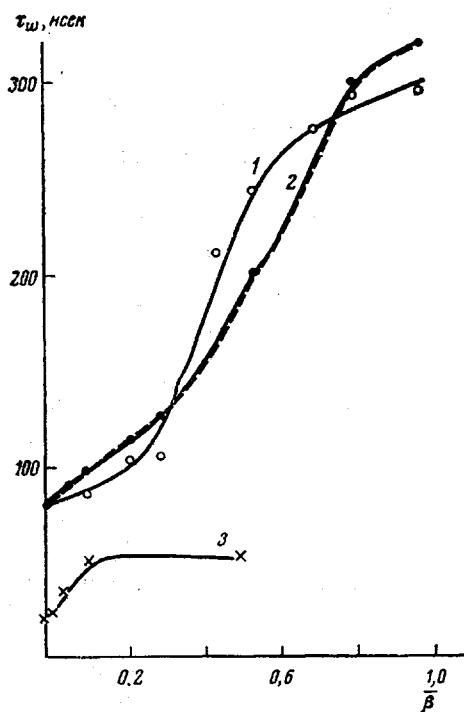
приведенных кривых показывает, что внутримолекулярная подвижность ПМАК* при взаимодействии с ПЭГ уменьшается (времена релаксации увеличиваются) линейно с увеличением доли молекул ПЭГ вплоть до $\bar{\beta} = [\text{ПЭГ}]/[\text{ПАК}] \approx 0,1$ ([ПАК] и [ПЭГ] – концентрации осново-моль/л). При дальнейшем увеличении этого отношения значения τ_w не изменяются. Напротив, в системе ПМАК*–ПЭГ за начальным линейным ростом τ_w вплоть до $\bar{\beta} = [\text{ПЭГ}]/[\text{ПМАК}] \approx 0,3$ следует резкое увеличение τ_w в узком интервале изменения соотношения $\bar{\beta}$ (от 0,3 до 0,7) до значений, приближающихся к значениям, характерным для этой системы при $\bar{\beta} = 1$.

Незначительное изменение внутримолекулярной подвижности ПАК* в присутствии ПЭГ до значений $\tau_w = -50$ нсек по сравнению с τ_w для ПМАК* в ПК (ПМАК*–ПЭГ) означает, что локальная концентрация звеньев вблизи данной кинетической единицы существенно выше для ПК (ПМАК*–ПЭГ), чем для ПК (ПАК*–ПЭГ). Постепенное увеличение τ_w в системе ПАК*–ПЭГ указывает на постепенное увеличение числа внутримолекулярных контактов.

Резкое возрастание τ_w в системе ПМАК*–ПЭГ при $\bar{\beta} > 0,3$ означает появление в системе фракции частиц с пониженной внутримолекулярной подвижностью. Экспериментальная зависимость τ_w от $\bar{\beta}$ достаточно хорошо коррелирует с теоретической, полученной при допущении о наличии в растворе при $\bar{\beta} > 0,3$ молекул ПМАК*, входящих в ПК (ПМАК*–ПЭГ), и свободных молекул ПМАК*, т. е. при допущении о распределении коротких цепей ПЭГ между молекулами ПМАК* по принципу «все или ничего» (рисунок, кривая 2). Распределение такого типа реализуется, видимо, при достижении $\bar{\beta} > 0,3$, так

как до этого момента τ_w растет с $\bar{\beta}$ согласуется со сделанным в работе [7] предположением, что при малых $\bar{\beta}$ в системе ПМАК–ПЭГ олигомер (ПЭГ) распределен между матрицами более или менее равномерно, так как в области малых $\bar{\beta}$ при распределении по принципу «все или ничего» энтропийные потери должны быть слишком велики.

Вид зависимости τ_w от $\bar{\beta}$ для системы ПАК*–ПЭГ (рисунок, кривая 3) указывает на отсутствие в растворах ПАК*–ПЭГ макромолекул ПАК* с различающейся внутримолекулярной подвижностью. Из рисунка видно, что τ_w достигает предельного значения при $\bar{\beta} < 1$; это связано, по-видимому, с тем, что уже при небольших степенях заполнения матриц ПАК* олигомером матрицы сворачиваются в достаточно компактные частицы, вследствие чего уменьшается внутримолекулярная подвижность не только тех участков матрицы, которые оказались связаны в ПК с олигомером, но и свободных участков. Различный характер распределения олигомеров между макромолекулами для ПМАК и ПАК связан, видимо, с наличием



Зависимость времени релаксации τ_w для макромолекул ПМАК* (1) и ПАК* (3) в водных растворах при 25° в присутствии молекул ПЭГ от $\bar{\beta}$ и теоретическая зависимость τ_w – $\bar{\beta}$ (2), рассчитанная на основе предположения о распределении олигомеров ПЭГ между матрицами ПМАК* по принципу «все или ничего»

как до этого момента τ_w растет с $\bar{\beta}$ согласуется со сделанным в работе [7] предположением, что при малых $\bar{\beta}$ в системе ПМАК–ПЭГ олигомер (ПЭГ) распределен между матрицами более или менее равномерно, так как в области малых $\bar{\beta}$ при распределении по принципу «все или ничего» энтропийные потери должны быть слишком велики.

Вид зависимости τ_w от $\bar{\beta}$ для системы ПАК*–ПЭГ (рисунок, кривая 3) указывает на отсутствие в растворах ПАК*–ПЭГ макромолекул ПАК* с различающейся внутримолекулярной подвижностью. Из рисунка видно, что τ_w достигает предельного значения при $\bar{\beta} < 1$; это связано, по-видимому, с тем, что уже при небольших степенях заполнения матриц ПАК* олигомером матрицы сворачиваются в достаточно компактные частицы, вследствие чего уменьшается внутримолекулярная подвижность не только тех участков матрицы, которые оказались связаны в ПК с олигомером, но и свободных участков. Различный характер распределения олигомеров между макромолекулами для ПМАК и ПАК связан, видимо, с наличием

внутренней структуры в макромолекулах ПМАК [6, 8, 9] и ее изменением при образовании ПК с ПЭГ, как показано в [10].

Таким образом, изучение внутримолекулярной подвижности взаимодействующих макромолекул позволяет не только фиксировать факт образования ПК, но и установить характер распределения олигомеров между матрицами (в том числе — в системе ПАК—ПЭГ, при изучении которой методом скоростной седиментации не удается получить надежных результатов [2]), а также получить дополнительную информацию о зависимости характера этого распределения от степени заполнения матриц олигомером.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, А. Д. Антипина, В. Я. Черняк, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 199, 1364, 1971.
2. И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A17, 2104, 1976.
3. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
4. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
5. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Н. М. Геллер, М. Г. Краковяк, И. М. Паписов, Докл. СССР, 220, 353, 1975.
6. Т. Н. Некрасова, Диссертация, 1970.
7. И. М. Паписов, Е. И. Сергиева, В. Д. Паутов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 208, 397, 1973.
8. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед. A11, 2499, 1969.
9. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
10. В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, Докл. АН СССР, 217, 123, 1974.

УДК 541(64+14)

МЕХАНИЗМ ФОТООБЕСПЕЧИВАНИЯ МЕТИЛЕННОВОГО ГОЛУБОГО В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Гришина Л. Д.

Постановка настоящей работы связана с попыткой создания гибких полимерных пленок, чувствительных к воздействию красного света и ИК-излучения. С этой целью в работе изучены особенности фотообесцвечивания красителя метиленового голубого Mg^+ в пленках из поливинилхлорида (ПВХ) в присутствии трибензиламина (ТБА).

Хорошо известно [1, 2], что катионный тиазиновый краситель метиленовый голубой в присутствии восстановляющих агентов — аминов, гидроксилсодержащих соединений и т. д. эффективно восстанавливается под воздействием света в полосе своего поглощения (600–700) до лейкоформы (MgH), поглощающей в ультрафиолетовой области [3, 4]. Известно около сорока работ, посвященных фотовосстановлению тиазиновых красителей в жидкой среде, но лишь в нескольких, поставленных в связи с проблемой бессеребряной фотографии, изучены особенности фотовосстановления в твердых пленках и стеклах — в поливиниловом спирте, глюкозе, фруктозе и т. д. [5, 6] и в полимере, синтезированном с использованием тиазинового красителя [7, 8]. Гидроксилсодержащие соединения сами являются восстанавливающими агентами, но, как показано в работах [5, 6] на примере ПВС, скорость фотовосстановления красителей возрастает при дополнительном введении в пленку аминов. При этом оказалось