

УДК 541.64:535.37

**ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ**

Москвина М. А., Соловейчик О. М.

Методом тушения флуоресценции изучена диффузионная подвижность низкомолекулярных веществ в различных полимерных матрицах. Эффект динамического тушения флуоресценции обнаружен в пленках поливинилбутираля и поливинилпирролидона. Высокая диффузионная подвижность низкомолекулярных веществ в этих полимерах реализуется за счет воды, образующей жидкую микрофазу в твердом полимере.

В работах [1, 2] методом тушения флуоресценции было показано наличие диффузионной подвижности низкомолекулярных частиц в пленках ПВС. Этот эффект объяснялся существованием в полимерной матрице микрообластей с малой вязкостью, в которых и происходит динамическое тушение флуоресценции. Данная работа посвящена изучению влияния природы полимерной матрицы и пластификатора на диффузионную подвижность низкомолекулярных частиц. С этой целью изучена кинетика затухания флуоресценции акридиний-катиона (АК) в различных полимерных матрицах: ПММА, ПВА, сополимере акриловой и метакриловой кислот (сополимер А), поливинилэтилале (ПВЭ), поливинилбутирале (ПВБ) и поливинилпирролидоне (ПВП) в присутствии и в отсутствие тушителя. В качестве тушителей использовали бромиды натрия и калия для водорастворимых полимеров и анизол для нерастворимых полимеров. Известно, что бромид-ионы в водных растворах и анизол в спиртовых растворах тушат флуоресценцию АК с диффузионной константой скорости [3, 4].

В пленках ПВП, полученных из водного раствора и водно-спиртовой смеси независимо от соотношения спирта и воды в растворе полимера, происходит динамическое тушение флуоресценции АК бромид-ионами ($c_{\text{KBr}} = 0,05 - 0,5 \text{ моль/л}$) (рис. 1). При этом кинетика затухания флуоресценции АК в присутствии тушителя, так же как и в ПВС, двухэкспоненциальна при концентрациях тушителя меньше 0,2 моль/л [2]. При концентрациях тушителя, превышающих 0,2 моль/л (вплоть до 0,5 моль/л), кинетика затухания флуоресценции АК в присутствии бромид-ионов остается двухэкспоненциальной в пленках ПВП, приготовленных из водных растворов, и становится полизэкспоненциальной в пленках ПВП, приготовленных из водно-спиртовых растворов (рис. 1). Это может быть связано либо с увеличением вклада переноса электронной энергии в суммарный эффект динамического тушения флуоресценции АК [2], либо с изменением структуры микрообластей высокой диффузионной подвижности.

Рассчитанные из двухэкспоненциальных кинетических кривых затухания флуоресценции доля α молекул люминофора, недоступных для тушителя, и отношение собственного времени жизни АК τ_0 ко времени жизни его в присутствии тушителя τ приведены в таблице. Видно, что, в пленках ПВП, так же как и в пленках ПВС [2], доля молекул АК, недоступных для тушителя, уменьшается при увеличении концентрации KBr. Величина константы скорости диффузии была оценена из зависимости Штерна – Фольмера $\tau_0/\tau = 1 + k_q \tau_0 [Q]$ в предположении равномерного распределения тушителя в пленках. Она оказалась равной $k_q \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$, что совпадает с величиной константы скорости диффузии в пленках ПВС, полученных из водных растворов [2].

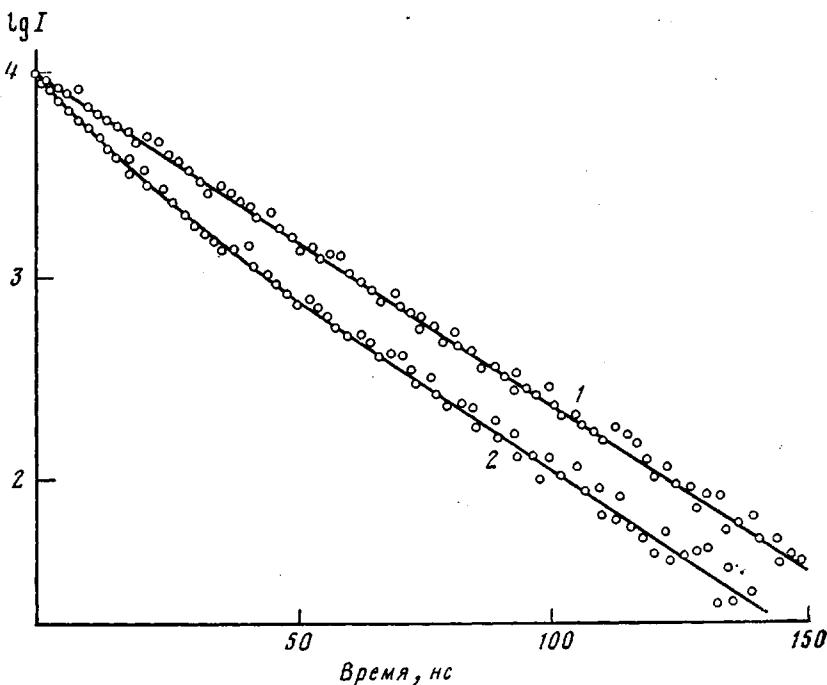


Рис. 1. Кинетика затухания флуоресценции АК в отсутствие (1) и в присутствии 0,5 моль/л бромистого калия (2) в матрице ПВБ

Таким образом, в пленках ПВБ, приготовленных из растворов, содержащих воду, наблюдается эффект динамического тушения флуоресценции. В пленках же ПВБ, ПММА, ПВЭ, ПВА и сополимера А, полученных из спиртово-ацетоновых растворов вышеуказанных полимеров (содержание воды в растворе полимера составляло ~1%), эффекта динамического тушения флуоресценции не наблюдается. Введение ~25% пластификатора не оказывает влияния на подвижность низкомолекулярных частиц в данных полимерных матрицах. В пленках ПВБ, полученных аналогичным образом, в присутствии тушителя наблюдается уменьшение времени жизни флуоресценции АК (рис. 2). Добавление полиэтиленгликоля (ПЭГ) увеличивает эффект динамического тушения¹.

Интересно, что из двух сходных по химическому строению полимеров (ПВБ и ПВЭ) только в первом наблюдается диффузионная подвижность. Это может быть обусловлено высокой концентрацией гидроксильных групп в используемом ПВБ. Как известно, в зависимости от условий синтеза степень замещения гидроксильных групп при получении поливинилацетата-

Данные по тушению флуоресценции АК в пленках ПВБ и ПВП

Полимер	Растворитель	Тушитель	Концентрация тушителя, моль/л	ПЭГ, %	α	τ_0/τ
ПВБ	Спирт	NaBr	0,50	0	—	1,2
	Спирт – ацетон (3,5 : 6,5)	Анизол	0,10	0	0,80	1,0
		»	0,10	25	0,57–0,50	1,1–1,2
		»	0,10	41	0,59	1,3
ПВП	Спирт – вода (3 : 2)	KBr	0,12	0	0,93	1,4
		»	0,20	0	0,83	1,5
	Вода	»	0,50	0	0,39	1,9

¹ В присутствии ПЭГ наблюдается также некоторое сокращение собственного времени затухания флуоресценции. Этот эффект может быть вызван наличием в ПЭГ примесей, тушащих флуоресценцию АК.

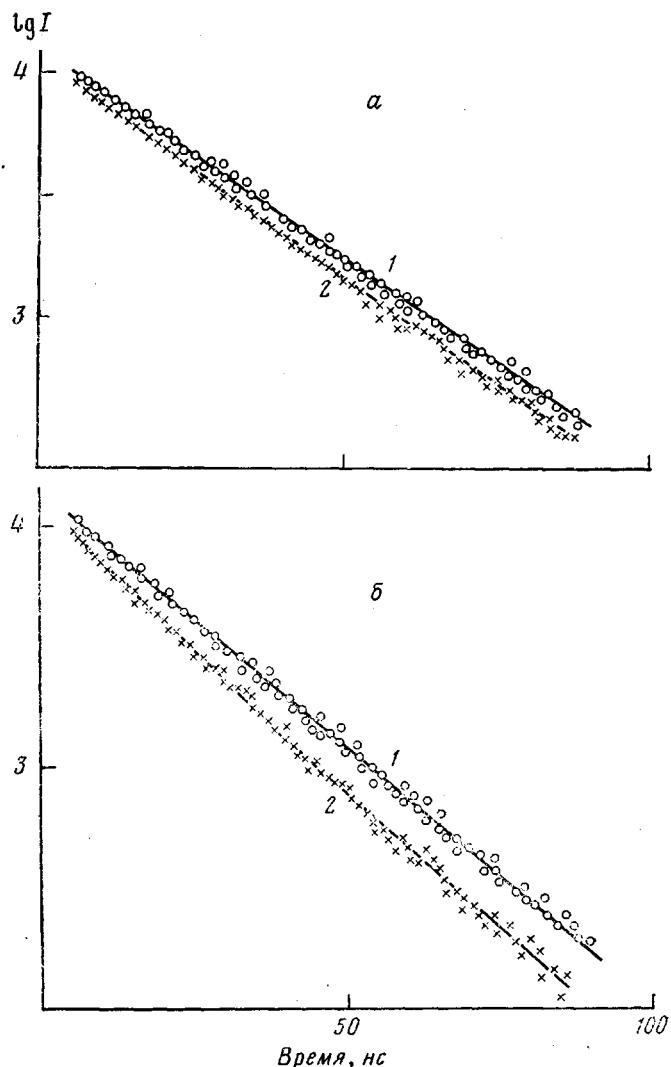


Рис. 2. Кинетика затухания флуоресценции АК в отсутствие (1) и в присутствии 1,2 моль/л анизола (2) в пленке ПВБ, не содержащей ПЭГ (а) и содержащей 40% ПЭГ (б)

лей из ПВС может варьироваться в довольно широких пределах [5]. Используемый нами ПВБ, по паспортным данным, содержит более 55% незамещенных ОН-групп, т. е. данная полимерная система может иметь структуру как ПВС, так и ПВБ. Наличием структуры ПВС, способного удерживать остаточную воду, по-видимому, и объясняется существование в матрице ПВБ микрообластей с высокой диффузионной подвижностью. Степень замещения гидроксильных групп в ПВБ можно определить по зависимости максимума полосы поглощения ОН-групп в ИК-области ($\nu=3350-3465 \text{ см}^{-1}$) от степени замещения ПВС бутираlem [6]. Эксперимент показал, что в используемом ПВЭ количество незамещенных ОН-групп на 25% меньше, чем в ПВБ, т. е. не превышает 30%, что, вероятно, недостаточно для создания в матрице ПВЭ локальных областей, содержащих остаточную воду. В связи с этим в пленках ПВЭ подвижность низкомолекулярных частиц отсутствует. Введение ПЭГ, способного смешиваться с водой, по-видимому, приводит к увеличению доли микрообластей в полимере, в которых реализуется подвижность ионов, поэтому при добавлении пластификатора динамическое тушение флуоресценции АК в матрице ПВБ несколько возрастает (таблица).

В пленках ПВП динамическое тушение наблюдается лишь в тех случаях, когда пленки получены из растворов, содержащих воду. Поэтому по

анalogии с ПВС естественно предположить, что подвижность низкомолекулярных частиц реализуется в микрообластях, содержащих остаточную воду. Возможной причиной существования в изученных полимерах микрообластей с малой вязкостью может являться тот факт, что полярные группы макромолекул, такие как гидроксильные (ПВС и ПВБ), амидные (ПВП), будут образовывать водородные связи с молекулами воды, удерживая их таким образом в полимерной матрице. Чем прочнее водородная связь, тем больше вероятность появления микрообластей, содержащих воду в полимерной пленке. Поскольку гидроксильные группы образуют достаточно прочную водородную связь [7], из гидроксилсодержащих полимеров (таких, как ПВС и ПВБ) полностью молекулы воды удалить не удается. Это и приводит к тому, что в пленке ПВБ наблюдается динамическое тушение даже в том случае, если пленки приготовлены из спиртовых растворов. Отсутствие динамического тушения флуоресценции АК в пленке ПВП, полученной из спиртового раствора, вероятно, связано с недостаточной прочностью водородных связей, образованных амидными группами, для создания в полимерной матрице микрообластей с малой вязкостью. Диффузионная подвижность в пленках ПВП возникает лишь тогда, когда пленки получены из растворов, содержащих не менее 20% воды. Частичный кислотный гидролиз амидных групп ПВП в этих растворах приводит к появлению карбоксильных группировок, образующих более прочные водородные связи. В результате в пленках ПВП возникают микрообласти с диффузионной подвижностью.

В работе использовали следующие полимеры: ПММА ($M=300\,000$), ПВЭ ($M=20\,000$), ПВА ($M=25\,000$), ПВБ ($M=15\,000$), ПВП ($M=10\,400$), сополимер А ($M=100\,000$). Полимерные пленки получали испарением 4%-ного раствора полимера, содержащего АК и тушитель, на стеклянной подложке. В качестве растворителей использовали воду и этанол, а также смесь этанол – ацетон в соотношении 3,5 : 6,5 и смеси этанол – вода в различных соотношениях. В качестве пластификатора использовали ПЭГ марки Loba-chemie ($M=400$). Концентрация АК в растворе составляла 10^{-4} , концентрация анизола 0,5 моль/л, бромид-ионов – от $2 \cdot 10^{-3}$ до 0,2 моль/л. Для создания необходимой кислотности среды (рН 2–3) к растворам полимеров добавляли щавелевую кислоту или водный раствор хлорной кислоты в концентрации 9 моль/л. Пленки, полученные из смеси спирт – ацетон, высушивали на воздухе в течение 1 сут, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. Толщина пленок составляла ~30 мкм. Очистку веществ проводили следующим образом: хлорат акридина перекристаллизовывали из этанола, бромистый калий и бромистый натрий – из воды, анизол перегоняли под вакуумом. Кинетику флуоресценции исследовали методом паносекундной импульсной флуорометрии. Флуоресценцию АК возбуждали светом 365 нм, регистрацию осуществляли на волне 480 нм, длительность возбуждающей вспышки составляла 1–2 нс. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре фирмы Jasco.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мюллер В., Калечиц И. И., Беккер Х. Г. О., Кузьмин М. Г., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1593.
2. Москвина М. А., Соловейчик О. М., Кузьмин М. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1743.
3. Демяшевич А. Б., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. Ж. прикл. спектроскопии, 1974, т. 20, вып. 6, с. 1088.
4. Ужинов Б. М., Демяшевич А. Б., Кузьмин М. Г. Ж. прикл. спектроскопии, 1974, т. 20, вып. 3, с. 421.
5. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1, с. 334, 354.
6. Грачев В. И., Клименко И. Б., Гладких А. Ф., Смирнов Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 6, с. 462.
7. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 187.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1.II.1982

STUDY OF MOBILITY OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN VARIOUS POLYMER MATRICES BY FLUORESCENCE METHOD

Moskvina M. A., Soloveichik O. M.

S u m m a r y

The diffusional mobility of low-molecular compounds in various polymer matrices has been studied by fluorescence quenching method. Effect of dynamic quenching has been found in polyvinyl butyral and polyvinyl pyrrolidone films. The high diffusional mobility of low-molecular compounds in these polymers is a result of the presence of water forming the liquid microphase in solid polymer.