

/моль [5]). Это вполне согласуется с представлением об определяющем влиянии релаксационных явлений на диффузию [5, 6]. Связь скорости диффузии с объемом диффузанта, превышающим характерный объем V_b , который образуется при движении статистического сегмента, присущем β -релаксации, осуществляется, видимо, не через посредство активационного барьера, а через вероятность статической флуктуации «замороженного» при $T < T_c$ свободного объема соответствующей величины. Изучение диффузии химически родственных соединений с различным объемом, превышающим V_b , позволит исследовать распределение вероятностей статических флуктуаций свободного объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лашков Г. И., Вениаминов А. В., Ратнер О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 435.
2. Zhang J., Ju B. K., Wang C. H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1299.
3. Вениаминов А. В., Лашков Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 861.
4. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. № 5. С. 797.
5. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
6. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: 1982. 359 с.

Поступила в редакцию
7.VII.1986

УДК 541.64 : 535.37

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РАСТВОРАХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Бакеев К. Н., Изумрудов В. А., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А.

В последние годы появился ряд сообщений о строении и свойствах водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК), представляющих собой продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов, взятых в неэквимольных соотношениях. Наиболее подробно изучены НПЭК, образованные высокомолекулярным лиофилизирующим полиэлектролитом (ЛПЭ), звенья которого включены в НПЭК в избыточном количестве, и противоположно заряженным блокирующим полиэлектролитом (БПЭ), имеющим заметно меньшую степень полимеризации [1].

Для исследования НПЭК все более широкое применение находит метод тушения люминесценции. Использование этого метода сделало возможным изучение интерполиэлектролитных реакций [2], что имеет важное значение для понимания, например, природы физиологического действия полиэлектролитов, для выяснения механизма некоторых жизненно важных процессов с участием биополимеров. Было обнаружено [2, 3], что скорость таких реакций в немалой степени определяется присутствием в реакционных смесях простых солей. Однако способность низкомолекулярного электролита вызывать значительные изменения конформации НПЭК и компактизацию их частиц [4] может вносить искажения в рассчитываемые из флуоресцентных данных кинетические параметры интерполиэлектролитных реакций. В самом деле, поскольку тушение люминесценции обусловлено взаимодействием содержащих люминесцентную метку звеньев ЛПЭ* (наличие метки указывает звездочка) со звеньями БПЭ-тушителя

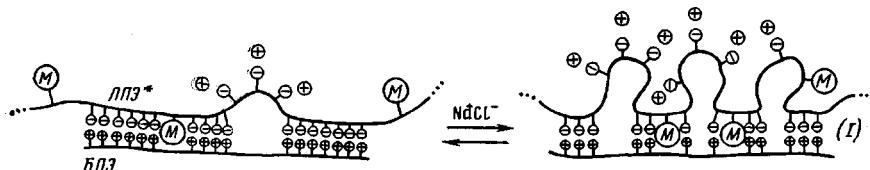
[5], можно ожидать, что конформационные превращения НПЭК будут сопровождаться изменением тушения люминесценции. Поэтому для корректного использования этого метода необходимо изучение характера тушения люминесценции в водно-солевых растворах самих НПЭК*, что и явилось целью настоящей работы.

Исследовали растворы НПЭК*, состоящие из отрицательно заряженного ЛПЭ* – полиметакрилата натрия (ПМА*-Na) со степенью полимеризации $\bar{P}_w=4400$ или полиакрилата натрия (ПА*-Na) с $\bar{P}_w=4800$ и положительно заряженного БПЭ – поли-N-этил-4-винилпиридинийбромида (ПЭВПБ) с $\bar{P}_w=200$. Наличие в цепи ПЭВПБ пирдиниевых звеньев делает такой поликатион эффективным тушителем люминесценции [6]. Кроме того, изучали поведение растворов модифицированных НПЭК* (A), содержащих в качестве БПЭ кватернизованный поли-4-винилпиридин (ПВП), имеющий оксиэтильную группу в N-алкильном заместителе, и полученных из комплекса A, «сшитых» НПЭК* (B).

Синтез фракционирования и определение степени полимеризации ПМА-Na, ПА-Na, ПЭВПБ, ПМА*-Na и ПА*-Na проводили, как описано в работе [7]. По данным УФ-спектров, в образцах ПМА*-Na и ПА*-Na одна люминесцентная метка приходится в среднем на 600 и 750 звеньев цепи соответственно. ПВП получали исчерпывающим алкилированием поли-4-винилпиридина этиленбромидом в метаноле (60° , 20 ч) и двукратным осаждением в эфир. Степень алкилирования ПВП по данным УФ- и ИК-спектров [8] составила 90%. Растворы НПЭК* и A составов $\phi=[\text{БПЭ}]:[\text{ЛПЭ}^*]$ (в квадратных скобках указаны концентрации звеньев, моль/л) получали введением щелочи (NaOH) в смесь водных растворов БПЭ и ЛПЭ* состава ϕ при pH 3 в количестве, необходимом для доведения pH до 10 [1]. Получение комплекса B осуществляли введением в смесь ПВП и ПМА*-Na при pH 3 щелочи до полного растворения (pH 6,2), а затем добавляли водорастворимый солянокислый 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (КДИ) фирмы «Serva» (ФРГ). Растворы выдерживали сутки и вводили NaOH до pH 10. Были получены три образца B, различающиеся по количеству добавленного карбодиимида, с параметром $k=[\text{КДИ}]:[\text{ПВП}]$ ([КДИ] – концентрация КДИ, моль/л) соответственно 0,2; 0,5 и 1. Люминесцентные измерения проводили на спектрофлуориметре JY-3C (Франция) при $\lambda_{\text{в}}=366$ нм, $\lambda_{\text{з}}=395$ нм и 25° . Концентрация ЛПЭ* во всех экспериментах была постоянной и составляла 0,004 осново-моль/л.

Данные о влиянии низкомолекулярного электролита (NaCl) на интенсивность люминесценции растворов НПЭК* различного состава приведены на рис. 1. Рис. 1, a отражает поведение НПЭК*, образованных ПМА*-Na, а рис. 1, б – ПА*-Na. Видно, что на зависимостях относительной интенсивности люминесценции I/I_0 (I – интенсивность люминесценции исследуемого раствора НПЭК*, а I_0 – интенсивность люминесценции раствора свободного ЛПЭ*) от концентрации соли c_{NaCl} можно выделить три области. В области I измеряемая величина I/I_0 падает при повышении c_{NaCl} , в области II изменяется слабо и в области III возрастает с ростом c_{NaCl} . При значительной концентрации соли 0,55 моль/л интенсивность люминесценции достигает величины I_0 . Это обусловлено разрушением комплекса и диссоциацией его на отдельные полизелектролитные компоненты. Отсутствие тушения люминесценции означает, что полимерные клубки ЛПЭ* и БПЭ в условиях, когда электростатическое притяжение между ними экранировано, практически не перекрываются.

В области I, как известно из работ [4, 9], происходит конформационный переход, и частицы НПЭК* становятся компактными. Это превращение происходит в гомогенной системе и схематически показано ниже.



Видно, что разрушение части межцепочных солевых связей под действием вводимой соли NaCl приводит к съеживанию сравнительно протяженных участков цепей ЛПЭ* на относительно коротких цепях БПЭ-тушите-

ля. Ясно, что при этом в зоне влияния поликатиона-тушителя оказывается большее число люминесцентных меток М. Антильные метки, будучи гидрофобными, должны преимущественно располагаться в гидрофобных областях частиц НПЭК*, т. е. включаться в участки, которые образованы парами связанных друг с другом звеньев комплементарных цепей. Вследствие этого значительно уменьшается интенсивность люминесценции растворов НПЭК*. Из рис. 1 следует, что для НПЭК* различного состава наблюдается почти двукратное возрастание эффективности тушения.

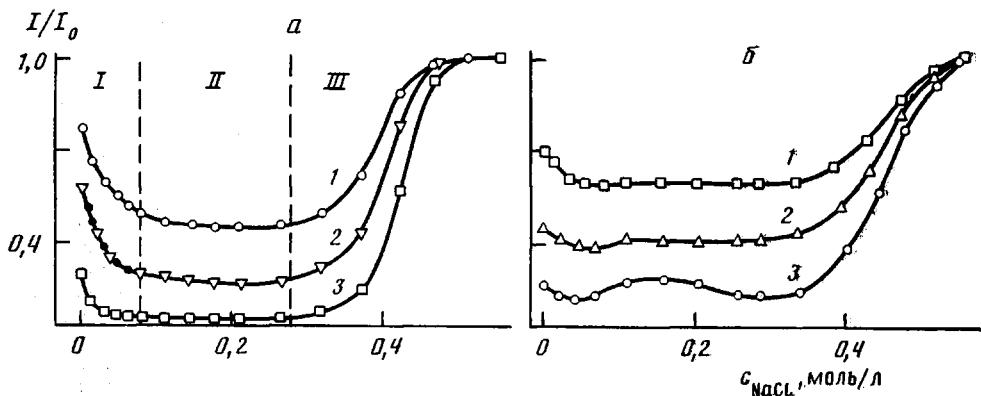


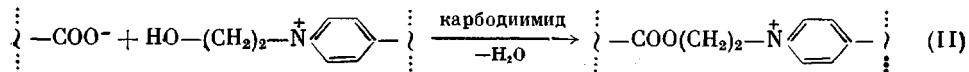
Рис. 1. Зависимость I/I_0 от c_{NaCl} в растворах НПЭК*. а: ПМА⁺-Na – ПЭВПБ, б: ПА⁺-Na – ПЭВПБ; $\phi=0,1$ (1); 0,2 (2) и 0,4 (3)

Существенно, что наблюдаемый переход оказывается вполне обратимым. Это демонстрирует кривая 2 на рис. 1, а, темные точки на ней получены в режиме разбавления 0,06 м. NaCl раствора НПЭК* состава $\phi=0,2$ водой. Видно, что значения I/I_0 , полученные в режиме возрастания и уменьшения ионной силы раствора НПЭК*, отвечают одной и той же кривой.

Интересно сравнить результаты прямого измерения размеров $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ частиц НПЭК (ПМА-На – ПЭВПБ), полученные в работе [10] с результатами люминесцентного исследования той же системы ПМА⁺-На – ПЭВПБ, полученными в данной работе. Прежде всего следует указать, что измерение $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ методом светорассеяния требует введения заметных количеств соли в раствор (не менее 0,05 моль/л NaCl). Поэтому измерения были проведены в интервале ионной силы 0,05 – 0,15 моль/л NaCl, верхняя граница определялась фазовым разделением системы. Во всем интервале наблюдалось заметное уменьшение размеров частиц НПЭК. Если же обратиться к данным, полученным методом тушения люминесценции, легко обнаружить, что наибольшие изменения I/I_0 происходят как раз в области малых концентраций 0–0,05 моль/л, т. е. собственно изменения конформации в двутяжном участке частицы НПЭК*, изображенные на схеме [1], в основном осуществляются в области малых значений ионной силы раствора. Уменьшение размеров $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ цепей НПЭК в области больших значений ионной силы раствора [10], по-видимому, обусловлено главным образом экранированием электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев ЛПЭ в однотяжных участках НПЭК и в петлях, т. е. изменением конформации частицы НПЭК как целого. Это превращение дополнительно стимулируется гидрофобным притяжением двутяжных участков, перекрытых различными цепями БПЭ.

Прямое подтверждение влияния конформационного превращения в двутяжном участке частицы НПЭК* на тушение люминесценции получено нами при исследовании «сшитых» НПЭК* (Б). Частицы комплекса Б отличаются от обычных НПЭК* тем, что в первых часть интерполимерных ионных связей, способных разрушаться и обратимо восстанавливаться при:

увеличении концентрации соли в окружающей среде, заменена на ковалентные. Ковалентные связи между звеньями ПВП и ПМА⁺-Na получали путем этерификации



Выход в реакции (II) специально не контролировали, увеличение числа сшивок в образующихся комплексах Б достигали введением в реакционные смеси возрастающих количеств карбодиимида.

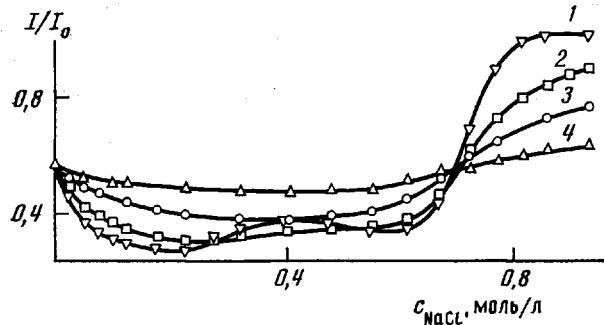


Рис. 2. Зависимость I/I_0 от концентрации соли в растворах Б состава $\varphi=0,2$ при $k=0$ (1); 0,2 (2); 0,5 (3) и 1 (4)

На рис. 2 приведены результаты флуориметрического изучения водно-солевых растворов Б, имеющих разное количество ковалентных сшивок в двутяжном участке. Видно, что образец, имеющий наибольшее количество таких сшивок (кривая 4), не обнаруживает заметных изменений I/I_0 в широком интервале c_{NaCl} . Отсутствие заметных изменений I/I_0 при больших концентрациях соли говорит о высокой плотности ковалентных сшивок, исключающих разделение в пространстве звеньев тушителя и ЛПЭ* в средах, в которых электростатическое взаимодействие между ними экранировано. Эти же причины препятствуют конформационному превращению, показанному на схеме (I) в области малых концентраций соли. Из сравнения кривых 1–4 на рис. 2 видно, что эффекты снижения I/I_0 при введении NaCl в области I выражены тем сильнее, чем меньше ковалентных сшивок в частице комплекса Б. Это хорошо согласуется с результатами прямого исследования конформационных превращений в водно-солевых растворах НПЭК, подвергнутых подобной модификации [4].

Описанные выше конформационные эффекты, сопровождающиеся изменениями тушения люминесценции в НПЭК*, как видно из сравнения рис. 1 и 2, носят весьма общий характер и наблюдаются в различных системах. Однако при сопоставлении поведения НПЭК*, образованных различными ЛПЭ*, удается выявить некоторые количественные различия. Это видно из сравнения значений I/I_0 , отвечающих бессолевым растворам (точки на оси ординат на рис. 1 и 2), для НПЭК* одного и того же состава, но образованных различными ЛПЭ*. В случае НПЭК*, образованных ПА⁺-Na, эти значения оказываются заметно ниже. Возможно, это обусловлено более дефектной структурой частиц НПЭК*, т. е. уже тех количеств соли, которые выделяются в результате реакции образования межполимерных ионных связей, оказывается достаточно, чтобы реализовалась компактная конформация. Иными словами, ионная связь, образуемая карбоксилатной группой поликарболовой кислоты с пиридиниевой группой, несколько менее устойчива, чем такая же связь, образуемая карбоксилатной группой полиметакарболовой кислоты. Это можно понять, если допустить, что локальная диэлектрическая проницаемость вблизи последней ионной пары должна быть ниже благодаря наличию CH_3 -группы в звене

ПМАК. Здесь же следует заметить, что значения I/I_0 , соответствующие растворам НПЭК*, в которые не введена дополнительно соль, в 2 и более раза ниже, чем можно было бы ожидать для «идеального» НПЭК*, в двухъярусных участках которого вовсе не было бы дефектов-петель. Приведенные выше рассуждения объясняют также и сравнительно малую амплитуду изменения I/I_0 в области I для НПЭК* (ПА*-На – ПЭВПБ).

Наконец, следует отметить характерные перегибы на средних участках кривых рис. 1 и 2. Область значений ионной силы растворов, ограниченная этими двумя перегибами, отвечает гетерофазным системам. При этом в растворах наблюдается диспропорционирование частиц НПЭК, и в равновесной жидкости над осадком обнаруживаются частицы НПЭК*, обедненные БПЭ-тушителем [10]. На рис. 1, a указанные особенности обнаружить не удается, поскольку диспропорционирование в такой системе наблюдается при высоких значениях c_{NaCl} , близких к области диссоциации НПЭК*. Это также хорошо согласуется с предположением о более высокой устойчивости интерполимерных ионных связей в таких НПЭК по сравнению с НПЭК (ПА-На – ПЭВПБ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касаинин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
2. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 6. С. 1408.
3. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 404.
4. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Рыжиков С. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 4. С. 862.
5. Izumrudov V. A., Savitskii A. P., Bakeev K. N., Zezin A. B., Kabanov V. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. S. 709.
6. Павлова Н. Р., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2062.
7. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1724.
8. Kirsh Yu. E., Pavlova N. R., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1975. V. 11. № 3. P. 495.
9. Рогачева В. Б., Рыжиков С. В., Шорс Т. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2417.
10. Изумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Гулляева Ж. Г., Касаинин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.VII.1986

УДК 541.64 : 536.7

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА МИКРОГЕТЕРОГЕННУЮ СТРУКТУРУ БЛОК-СОПОЛИУРЕТАНОВ

Шилов В. В., Коверник Г. П., Румянцев Л. Ю.,
Головко Л. И.

Свойства полиблочных полимерных материалов, в частности блок-сополиуретанов, в большой мере определяются характером их микрофазовой структуры [1–3]. При этом наличие трехмерной сетки химических связей, с одной стороны, понижает степень микрофазового разделения [4], а с другой — придает ему характер, практически не зависящий от последующего воздействия на полимерный материал [5]. Естественно, что в таком случае определяющую роль для формирования структуры и свойств.