

УДК 541.64:535.37

© 1992 г. Е. В. Ануфриева, О. В. Черкасская, М. Г. Краковяк,
Т. Д. Ананьева, В. Б. Лущик

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ С ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ

При исследовании водорастворимых полимеров с антраценовыми люминесцирующими группами методом поляризованной люминесценции установлена высокая чувствительность поляризации люминесценции растворов антраценсодержащих полимеров к изменениям подвижности антраценовых групп, к изменениям внутримакромолекулярной подвижности, к содержанию люминесцирующих групп в макромолекуле и к компактизации макромолекулярного клубка.

Исследование миграции энергии электронного возбуждения (ЭЭВ) фотоактивных люминесцирующих групп (ЛГ) макромолекул позволяет получить информацию об изменениях расстояния между ЛГ при разных воздействиях на полимер [1—6] и о структурных превращениях макромолекул, о роли ЛГ в формировании внутри- и межмолекулярных контактов, о подвижности ЛГ. Эти данные представляют значительный интерес, так как с изменением внутримолекулярной структуры и подвижности функциональных групп связаны различные характеристики полимеров. Так, показано, что с подвижностью функциональных фотоактивных групп связана в значительной степени эффективность протекания фотохимических реакций с участием фотоактивных групп полимера [7].

Миграция энергии электронного возбуждения люминесцирующих молекул оказывает значительное влияние на поляризацию люминесценции не только растворов люминесцирующих низкомолекулярных соединений при увеличении концентрации люминесцирующих молекул в растворе [8], но при определенных условиях и на поляризацию люминесценции растворов полимеров с ЛГ [5, 6].

Задача настоящей работы — исследование факторов, влияющих на миграцию энергии электронного возбуждения в макромолекулах с люминесцирующими группами и на проявление этого процесса в поляризованной люминесценции растворов люминесцирующих полимеров.

Для решения поставленной задачи в качестве присоединенных к полимерным цепям фотоактивных люминесцирующих групп были выбраны группы антраценовой структуры. Для синтеза антраценсодержащих полимеров различного химического строения с варьируемым в широких пределах содержанием люминесцирующих групп $N_{\text{ЛГ}}$ (среднее количество ЛГ, приходящихся на одну макромолекулу) использованы разработанные нами методы, основанные на сополимеризации с участием антраценсодержащих мономеров

Строение и внутримакромолекулярная подвижность антраценсодержащих полимеров

Образец, №	Полимер *	ЛГ **	$N_{ЛГ}$	$M \cdot 10^{-3}$	$\tau_{\text{вмп}}^{***}$, нс	Кривая на рис. 1
1	ВС—ВА (92 : 8 мол. %)	$\text{OCNHCH}_2\text{A} (\text{ЛГ}_{14})$ O	0,05—10	10	7,7—22	1
2	ВС—ВА (85 : 15 мол. %)	$\text{OCNHCH}_2\text{A} (\text{ЛГ}_{14})$ O	0,2—19	10	8,2—50	2
3	ВС—ВА (85 : 15 мол. %)	$\text{OCNHCH}_2\text{A} (\text{ЛГ}_{14})$ O	0,2—19	10	7,9—70	3
4	ВП — виниламин (91 : 9 мол. %)	$\text{NHCONHCH}_2\text{A} (\text{ЛГ}_{15})$	2—140	250	24—1000	4
5	Поливинилпирролидон	$\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{A} (\text{ЛГ}_{17})$	0,5—5,5	25	$\frac{16}{(N_{ЛГ} - 0,5)}$	—
6	Поли- <i>N</i> -изопропилметакриламид	$\text{CONHCH}_2\text{A} (\text{ЛГ}_{18})$	0,7—20,6	50	20—1000	6
7	Поли- <i>N</i> - <i>n</i> -пропилметакриламид	$\text{CONHCH}_2\text{A} (\text{ЛГ}_{18})$	0,7—5,0	50	$\frac{17}{(N_{ЛГ} - 0,7)}$	—

Примечание. Сополимеры 1 и 2 получены омылением ПВС в этаноле, сополимер 3 — в метаноле.

* ВС — виниловый спирт, ВА — винилацетат, ВП — винилпирролидон.

** А — 9-антрил.

*** Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность исследуемых полимеров. Обозначен интервал изменения $\tau_{\text{вмп}}$, обусловленный изменением $N_{ЛГ}$.

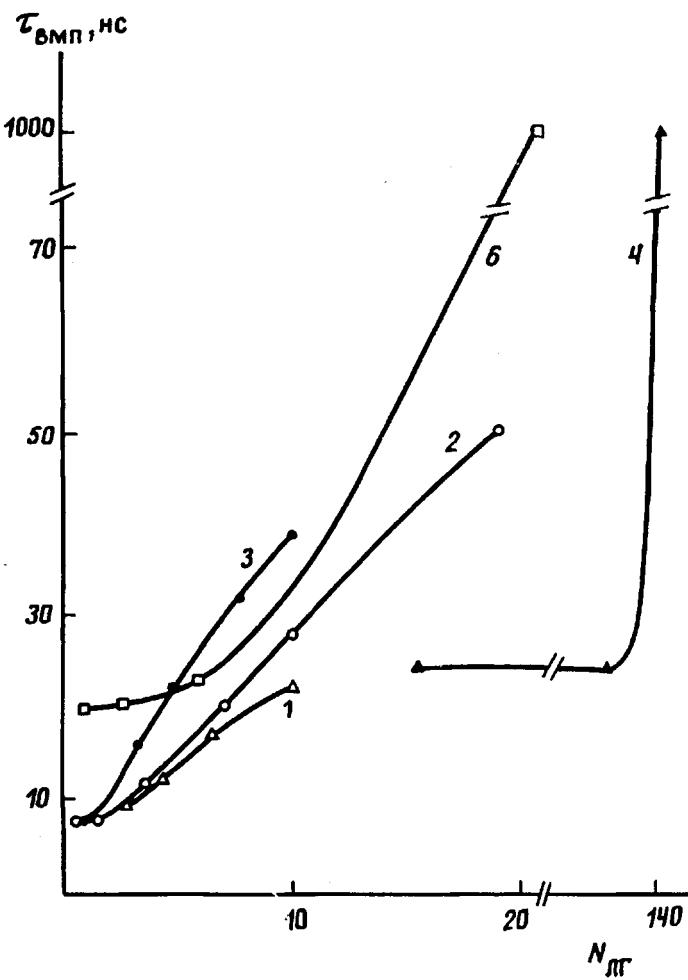


Рис. 1. Зависимость времен релаксации τ_{BMP} , характеризующих внутримолекулярную подвижность от содержания ЛГ в макромолекулярном клубке для полимеров различного строения в водных (5% ДМФА) растворах при 25°. Концентрация полимера в растворе 0,02%. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

или на реакциях антраценсодержащих реагентов с функциональными группами полимерных цепей [9–12].

Для исследования выбрали водорастворимые полимеры, которые различались как химическим строением основной цепи, так и строением боковых цепей с ЛГ, внутримолекулярной подвижностью, характеризуемой величиной времени τ_{BMP} (рис. 1), строением алкильных заместителей. Выбор водорастворимых полимеров различного химического строения (таблица) и их исследование в водных растворах позволяет широко варьировать гидрофобные контакты антраценсодержащих групп с макромолекулярным окружением и изучать их влияние на процесс миграции ЭЭВ люминесцирующих групп.

Для каждого из полимеров содержание ЛГ варьировали в широком интервале — от низкого (0,2—0,5 ЛГ на макромолекулу) до 20 и более ЛГ на макромолекулу. Содержание ЛГ в полимере определяли по спектрам поглощения, которые регистрировали на приборе «Specord M-40».

Для уменьшения вклада межмолекулярных контактов при исследовании

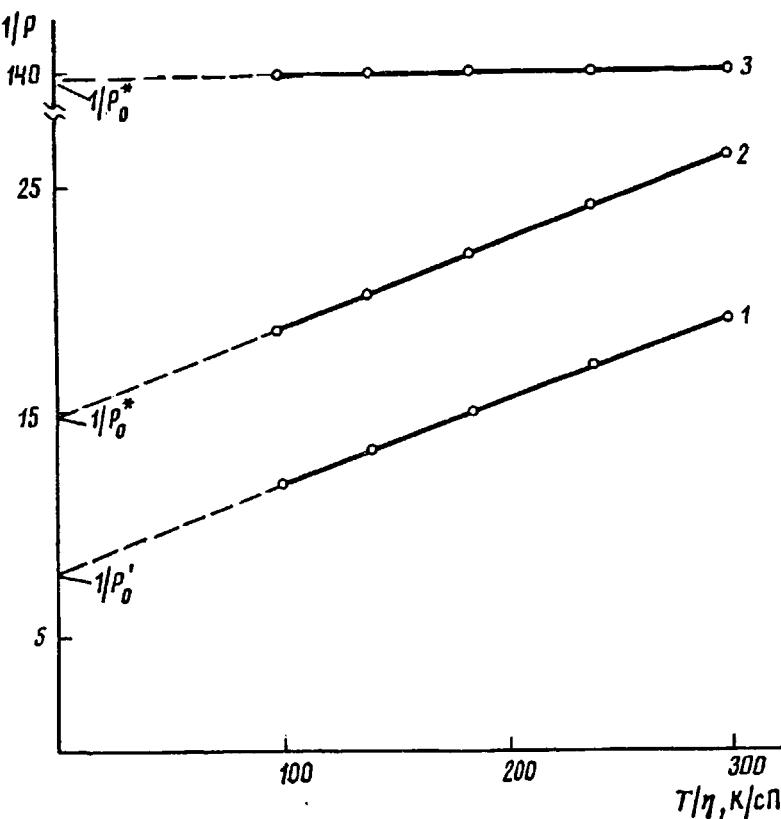


Рис. 2. Зависимость $1/P(T/\eta)$ люминесценции растворов поли-*N*-изопропилметакриламида ($M = 50\ 000$). Содержание в макромолекулах $N_{ЛГ}$, ковалентно присоединенных к полимеру антраксилметакриламидных групп $ЛГ_{18}$, составляет 0,7 (1); 5,9 (2) и 20,6 (3). Концентрация полимера в растворе 0,002%; вода; 25°(15% ДМФА)

внутримолекулярных явлений изучали разбавленные растворы при содержании полимера в растворе 0,002—0,02%.

Поляризацию люминесценции исследуемых растворов измеряли на установке, описанной в работе [13].

Информацию о структурных превращениях макромолекул и надмолекулярном структурообразовании получили на основе изучения наносекундных релаксационных процессов, которые чувствительны к изменениям внутри- и межмолекулярных контактов [14]. Косвенную информацию об изменениях подвижности боковых цепей, несущих ЛГ, можно получить из данных об изменении амплитуды высокочастотных крутильных колебаний боковых цепей с ЛГ — параметра $1/P'_0$ [13, 14].

Было обнаружено, что увеличение содержания антраценовых ЛГ в макромолекулярном клубке существенно уменьшает поляризацию люминесценции P раствора полимера с ЛГ, т. е. обратная величина $1/P$ при этом возрастает. Это значит, что при увеличении содержания ЛГ в макромолекулярном клубке расстояние между ЛГ уменьшается до значений, при которых становится возможной миграция ЭЭВ, приводящая к деполяризации люминесцентного свечения раствора полимера с ЛГ. Для учета изменений поляризации люминесценции P растворов полимеров с ЛГ, обусловленных миграцией ЭЭВ люминесцирующих групп, были получены зависимости $1/P(T/\eta)$ при $T = \text{const}$ (T и η — температура и вязкость растворителя) для полимеров как с низким, так и с высоким содержанием ЛГ (рис. 2).

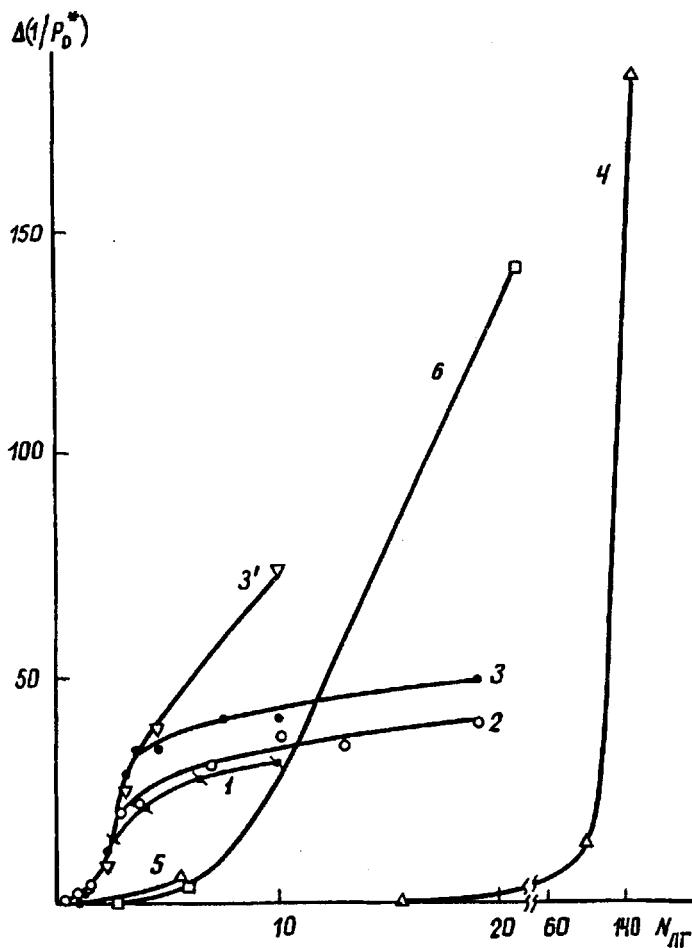


Рис. 3. Влияние величины $N_{\text{ЛГ}}$ на фактор миграции $\Delta(1/P_0^*)$ в макромолекулах антраценсодержащих полимеров в воде (1—6) и ДМФА (3'). Концентрация полимера в растворе 0,02%; 25°. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

Было обнаружено, что для полимеров, содержащих ≥ 1 ЛГ на макромолекулу, экстраполяция линейного при больших значениях T/η ($T/\eta > 100$) участка зависимости $1/P(T/\eta)$ к $T/\eta = 0$ отсекает на оси ординат отрезок $1/P_0^*$, превышающий величину $1/P_0'$ — отрезка, отсекаемого на оси ординат для полимеров с низким содержанием ЛГ (0,2—0,5 ЛГ на макромолекулу) (рис. 2) и характеризующего амплитуду высокочастотных движений ЛГ [13, 14]. Из данных рис. 2 видно, что отрезок $1/P_0^*$ отличается от $1/P_0'$ тем значительнее, чем больше ЛГ в макромолекулах. Видимо, величина $\Delta(1/P_0^*) = 1/P_0^* - 1/P_0'$ является характеристикой, отражающей влияние миграции энергии электронного возбуждения ЛГ на поляризацию люминесценции, и может быть названа фактором миграции.

Для определения времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность, методом поляризованной люминесценции в условиях, в которых возможна миграция ЭЭВ, используется соотношение

$$\tau_{\text{вmp}} = \frac{1/P_0' + 1/3}{1/P - 1/P_0^*} 3\tau_\phi$$

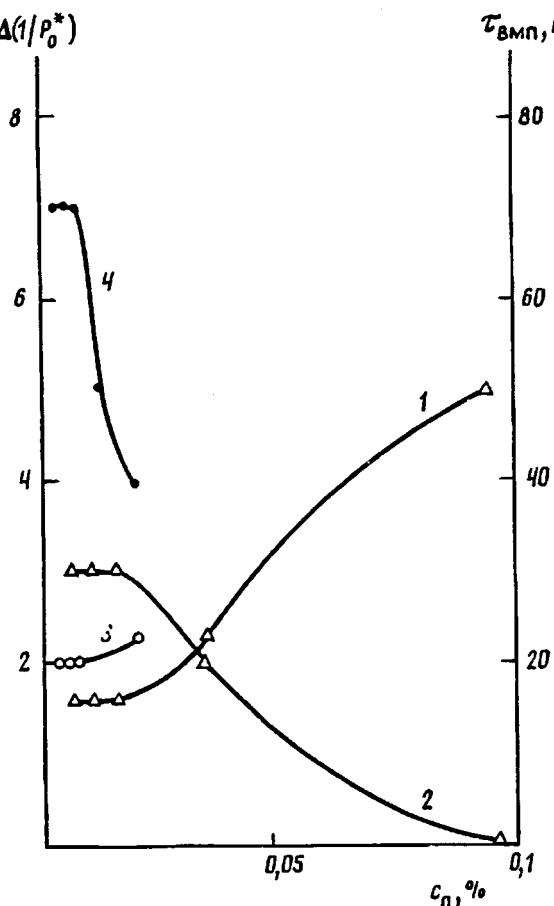


Рис. 4. Изменение $\tau_{\text{всп}}$ (1, 3) и $\Delta(1/P_0^*)$ (2, 4) в макромолекулах полимера 7 с $N_{\text{ЛГ}} = 5$ (1, 2) и полимера 6 с $N_{\text{ЛГ}} = 5,9$ (3, 4) при увеличении содержания полимера в водном растворе при 25°. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

(τ_{ϕ} — длительность свечения), аналогичное соотношению для определения $\tau_{\text{всп}}$ при конформационной деполяризации люминесценции в фенилсодержащих полимерах [6].

На рис. 3 представлены зависимости $\Delta(1/P_0^*)$ — фактора миграции от содержания ЛГ в полимерах для полимеров разного химического строения. Эти зависимости можно разделить на две группы. К одной относятся зависимости $\Delta(1/P_0^*) - N_{\text{ЛГ}}$, не имеющие начального плато, к другой — зависимости с протяженным пологим начальным участком. Кривые 4 и 6 на рис. 3 показывают также резкий рост $\Delta(1/P_0^*)$ при содержании ЛГ, превышающем 6—90 ЛГ на макромолекулу, в полимерах разного химического строения — в поли-N-изопропилметакрилате и в сополимере винилпирролидона с виниламином. Наблюдаемые различия зависимостей $\Delta(1/P_0^*) - N_{\text{ЛГ}}$ можно объяснить следующим образом. Все полимеры первой группы (кривые 1, 2, 3 и 3') отличаются от полимеров второй группы (кривые 4—6) наличием эфирного кислорода в боковых цепях, несущих антраценовое ядро. Такое строение боковых цепей допускает свободное вращение примыкающего к кислородному мостику антраценсодержащего

фрагмента. В полимерах 4—6 вращение антраценсодержащего фрагмента — CONHCH₂A вокруг связей, примыкающих к основной цепи, является более заторможенным, чем вращение вокруг связей, включающих эфирный кислород. С этим может быть связано низкое значение фактора миграции $\Delta (1/P_0^*)$ при $N_{\text{ЛГ}} < 6$ в полимерах второй группы (кривые 4—6). При переходе от воды к органическому растворителю ДМФА подвижность антраценового ядра возрастает (ср. кривые 3 и 3'), что вызывает еще более значительный рост фактора миграции $\Delta (1/P_0^*)$ в полимерах с ЛГ₁₄.

Напротив, если подвижность антраценового ядра в макромолекулярном клубке уменьшается из-за включения антраценсодержащей группы в межмолекулярные контакты, фактор миграции $\Delta (1/P_0^*)$ уменьшается (рис. 4). Данные рис. 4 указывают на высокую чувствительность фактора миграции в макромолекулярном клубке с высоким содержанием антраценовых ядер к увеличению концентрации полимера в растворе от 0,002 до 0,02 %. На формирование межмолекулярных контактов указывает рост внутримолекулярной заторможенности (рост значений $\tau_{\text{вмп}}$) в макромолекулах поли-N-*n*-пропилметакриламида с алкильными заместителями линейного строения (рис. 4, кривые 1, 2), что согласуется с данными, указывающими на роль линейных алкильных заместителей в поли-N-*n*-пропилметакриламиде в формировании макромолекулярных структур [12]. Из рис. 4 следует, что на основе определения фактора миграции можно изучать формирование надмолекулярных структур с участием антраценовых ядер в условиях высокого содержания антраценовых ядер в макромолекулярном клубке.

Резкий рост фактора миграции $\Delta (1/P_0^*)$ в полимерах с высоким содержанием ЛГ ($N_{\text{ЛГ}} > 6—90$ на макромолекулу (рис. 3, кривые 4, 6)) указывает на формирование в воде компактных макромолекулярных структур вследствие увеличения в макромолекулах гидрофобных контактов неполярных антраценсодержащих групп друг с другом и с неполярными группами макромолекулярного окружения. Действительно, в этих условиях резко возрастает внутримолекулярная заторможенность, а значения $\tau_{\text{вмп}}$ увеличиваются от 20 до 1000 нс (рис. 1).

Таким образом, в макромолекулярном клубке с высокой внутримолекулярной подвижностью ($\tau_{\text{вмп}} < 10$ нс) определяющий механизм увеличения фактора миграции $\Delta (1/P_0^*)$ при $N_{\text{ЛГ}} > 1$ — подвижность антраценового ядра. В макромолекулах, имеющих компактную структуру и незначительную внутримолекулярную подвижность ($\tau_{\text{вмп}} > 20$ нс), механизм, определяющий рост фактора миграции, — компактизация макромолекулярного клубка, уменьшение расстояния между антраценовыми ядрами в макромолекулярном клубке.

Данные, представленные в настоящем сообщении, свидетельствуют о высокой чувствительности поляризованной люминесценции антраценсодержащих полимеров (фактора миграции) к изменению содержания люминесцирующих групп, к изменениям межмолекулярных взаимодействий, к компактизации макромолекулярного клубка, к формированию надмолекулярных образований.

Высокая чувствительность фактора миграции к изменениям внутримолекулярной структуры, динамики и межмолекулярных взаимодействий в растворах антраценсодержащих полимеров может быть использована для изучения структурных переходов в макромолекулах водорастворимых полимеров под действием различных структурообразующих факторов — при изменении температуры, pH раствора, при формировании интерполимерных комплексов и других надмолекулярных образований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morawetz H.//Annals of the New York Academy of Science. 1981. V. 366. P. 406.
2. Morawetz H.//Macromol. Chem. 1985. Suppl. 13. P. 67.
3. Morawetz H.//Science. 1988. V. 240. P. 172.
4. Паутов В. Д., Ануфриева Е. В., Ананьева Т. Д., Савельева Н. В., Таратина Т. М., Krakovjak M. G.//Молек. биол. 1990. Т. 24, № 1. С. 44.
5. Паутов В. Д., Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Ануфриева Е. В.//Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1599.
6. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Громова Р. А., Krakovjak M. G., Lushchik B. B., Паутов В. Д.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1972. Т. 36. № 5. С. 1007.
7. Ануфриева Е. В., Черкасская О. В., Lushchik B. B., Krakovjak M. G.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 29.
8. Феофилов П. П.//Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., 1959. 288 с.
9. Ануфриева Е. В., Громова Р. А., Krakovjak M. G., Кузнецова В. А., Lushchik B. B., Некрасова Т. Н., Сорокин А. Я., Шевелева Т. В.//Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1276.
10. Krakovjak M. G., Lushchik B. B., Сычева Е. А., Ануфриева Е. В.//Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
11. Krakovjak M. G., Lushchik B. B., Ананьева Т. Д., Панарин Е. Ф., Соловский М. В., Горбунова О. П., Гаврилова И. И., Кириш Ю. Э., Паутов В. Д., Рамазанова М. Р., Ануфриева Е. В.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 598.
12. Ануфриева Е. В., Krakovjak M. G., Громова Р. А., Lushchik B. B., Шевелева Т. В., Ананьева Т. Д.//Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 4. С. 895.
13. Ануфриева Е. В.//Современные физические методы исследования полимеров. М., 1982. С. 90.
14. Ануфриева Е. В., Krakovjak M. G.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
10.01.92

Ye. V. Anufrieva, O. V. Cherkasskaya, M. G. Krakovyak,
T. D. Anan'eva, V. B. Lushchik

INTRAMOLECULAR MOBILITY AND MIGRATION OF THE ELECTRON EXCITEMENT ENERGY IN POLYMERS WITH LUMINESCENT GROUPS

С у м м а г у

Water-soluble polymers containing anthracene luminescent groups have been studied by polarized luminescence method. The high sensitivity of this method to the changes of mobility of anthracene groups, to the changes of intramolecular mobility, to the content of luminescent groups in a macromolecule and to the coiling of macromolecules is shown.