

УДК 541.64:535.37

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

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ
И МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ
ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ
В РАСТВОРЕ

При исследовании водорастворимых полимеров с высоким содержанием люминесцирующих антраценовых групп в макромолекуле ($N > 2$) методом поляризованной люминесценции обнаружены переходы клубок — мономолекулярная глыбula при нагревании водного раствора поли-*N*-изопропилметакриламида и при изменении pH раствора сopolимера *N*-*n*-пропилметакриламида, содержащего звенья метакриловой кислоты. Показана высокая чувствительность фактора миграции энергии электронного возбуждения люминесцирующих групп к изменениям внутримолекулярной структуры, к формированию надмолекулярных ассоциатов, к особенностям строения интерполимерных комплексов и к протеканию фотохимических реакций.

Миграция энергии электронного возбуждения (ЭЭВ) люминесцирующих групп (ЛГ) макромолекул изучалась в ряде работ [1—5]. Результаты этих работ показывают высокую чувствительность фотофизических явлений в полимерах с ЛГ к структурообразованию в растворах полимеров.

В работе [5] представлены данные, показывающие, что миграция энергии электронного возбуждения люминесцирующих групп макромолекул проявляется в параметрах поляризованной люминесценции антраценсодержащих ЛГ макромолекул полимеров и сopolимеров различного химического строения, и установлены закономерности изменений поляризации люминесценции, вызванных миграцией ЭЭВ люминесцирующих групп — фактора миграции $\Delta(1/P_0^*)$ — при изменении содержания ЛГ в полимерах $N_{\text{ЛГ}}$, строения боковых цепей, несущих антраценовое ядро, природы растворителя и содержания полимера в растворе.

В настоящем сообщении обсуждаются результаты исследования миграции ЭЭВ люминесцирующих групп макромолекул при внутри- и межмолекулярном структурообразовании в растворах полимеров с антраценовыми группировками.

Исследовали полимеры с различным содержанием антраценовых ядер $N_{\text{ЛГ}}$ в макромолекулярном клубке. Объектами исследования служили поли-*N*-пропилметакриламиды (ППМА) с алкильными заместителями ветвленого (ППМА-изо- \equiv поли-*N*-изопропилметакриалид

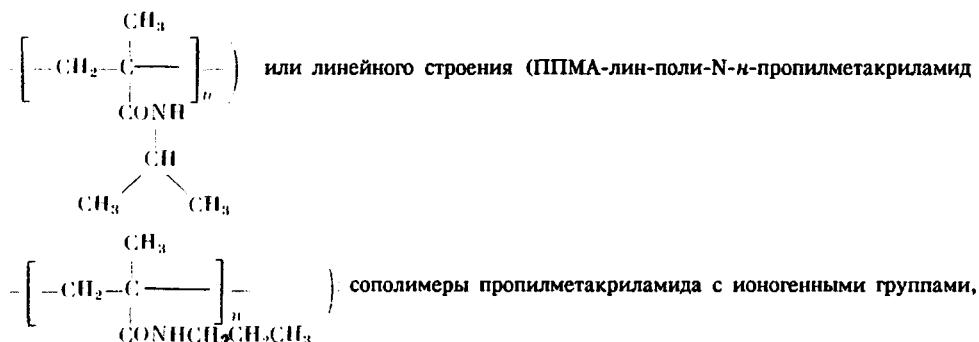
Таблица 1

Фактор миграции $\Delta(1/P_0^*)$ энергии электронного возбуждения люминесцирующих групп и доля θ антраценовых групп, образующих эксимеры, в макромолекулах антраценсодержащих полимеров в водных растворах

Полимер, №	Название полимера	ЛГ^*	$N_{\text{ЛГ}}$	$M \cdot 10^{-3}$	$\Delta(1/P_0^*)$	$\theta, \%$
1	ППМА-изо	CONHCH_2A (ЛГ_{18})	5,9	50	4/8	0/0
2	ППМА-изо	CONHCH_2A (ЛГ_{18})	21	50	140/23	5/5
3	ППМА-лин	COOCH_2A (ЛГ_1)	26	50	290/60	15/12
4	ПВП	$\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{A}$ (ЛГ_{17})	5,5	25	6/12	0,5/3
5	Сополимер ВП — виниламин (9 мол. %)	$\text{NHCONHCH}_2\text{A}$ (ЛГ_{15})	95	250	14/46	5/22
6	Сополимер ВС — винилацетат (15 мол. %)	$\text{OCONHCH}_2\text{A}$ (ЛГ_{14})	2,8	10	21/30	0,5/10

Примечание. В числителе даны значения, относящиеся к индивидуальным макромолекулам, в знаменателе — к тем же макромолекулам, включенным в интерполимерный комплекс с полиметакриловой кислотой (ПМАК). [ПМАК] : [люминесцентно-меченный полимер] = 0,5 (концентрация полимера в молях мономерных звеньев).

* А — 9-антрил.



содержащие звенья метакриловой кислоты (табл. 1), а также сополимеры на основе винилпирролидона (ВП) и винилового спирта (ВС).

Данные о внутри- и межмолекулярном структурообразовании в растворах исследованных полимеров были получены на основе изучения внутримолекулярной подвижности макромолекул.

Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимера в растворе, определяли методом поляризованной люминесценции (ПЛ) с помощью соотношения, учитывающего фактор миграции ЭЭВ люминесцирующих групп [5]

$$\tau = \frac{1/P_0' + \chi}{1/P - 1/P_0^*} \cdot 3\tau_\phi,$$

в котором P — измеряемая поляризация люминесценции исследуемого раствора антраценсодержащего полимера, $1/P_0'$ и $1/P_0^*$ — параметры поляризации люминесценции, характеризующие соответственно амплитуду высокочастотных движений ЛГ и изменение $1/P$, обусловленное миграцией ЭЭВ люминесцирующих групп [5], τ_ϕ — длительность свечения.

Величину θ — долю антраценовых ядер, образующих эксимеры, определяли из соотношений интенсивностей в спектре люминесценции, как описано в работе [6].

Величину χ — долю антраценовых ядер, вступивших в фотохимические реакции (облучение

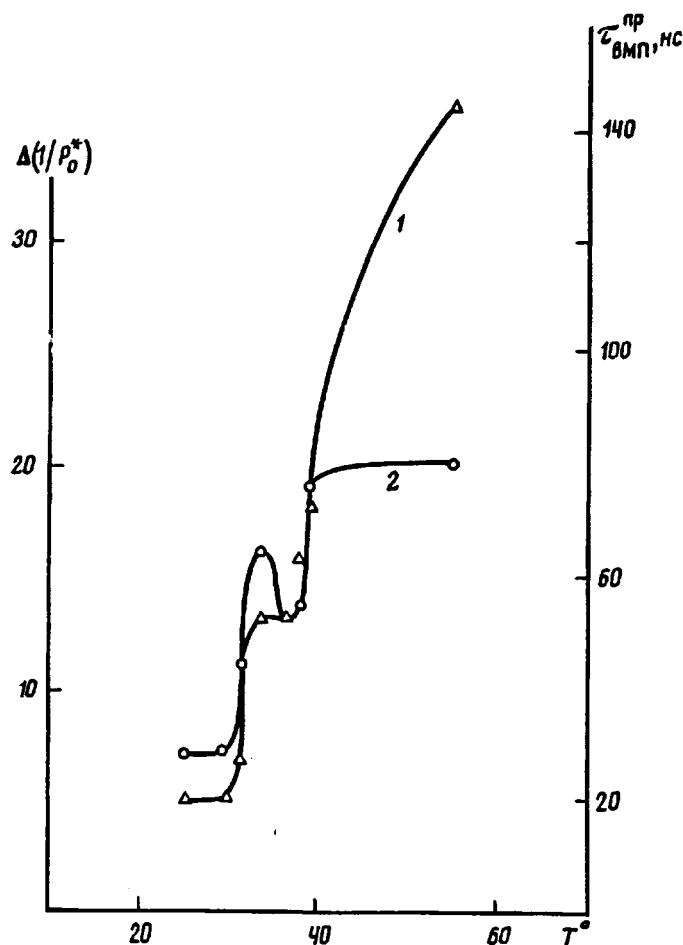


Рис. 1. Изменение внутримолекулярной подвижности (1) и фактора миграции ЭЭВ люминесцирующих групп (2) в макромолекулах антраценсодержащего ППМА — изо ($N_{ЛГ} = 5,9$) при нагревании водного (5% ДМФА) раствора. Концентрация полимера 0,02 мг/мл. Значения τ приведены к $\eta = 0,89$ СП, $\tau_{np} = \tau(\eta_{np}/\eta)$

светом ртутной лампы $\lambda = 365$ нм, время облучения 100 мин), определяли спектрофотометрически. Спекры поглощения регистрировали на приборе «Specord M-40».

Для установления фотохимических превращений антраценовых ядер в макромолекулах ППМА, полученных в интерполимерном комплексе (ИПК) ППМА — ПМАК, ИПК разрушали ионизацией ПМАК [7].

Полимеры и сополимеры с ковалентно присоединенными антраценовыми группами, представленные в табл. 1, синтезировали, как описано в работе [8, раздел 3].

Ранее были получены данные о структурных превращениях в макромолекулах полиалкилметакриламидов в воде при нагревании [9]. Исследованные в указанной работе полимеры не содержали антраценовых группировок, или их содержание не превышало одной ЛГ на две макромолекулы.

Данные, полученные в настоящей работе, показали, что увеличение содержания антраценовых группировок в макромолекулах исследуемых полимеров не препятствует формированию внутримолекулярной структуры типа глобуллярной. Температурный интервал перехода клубок — глобула в макромолекулах поли-N-изопропилметакриламида (ППМА-изо) с шестью ЛГ в водном растворе сдвигается в область низких температур по сравнению

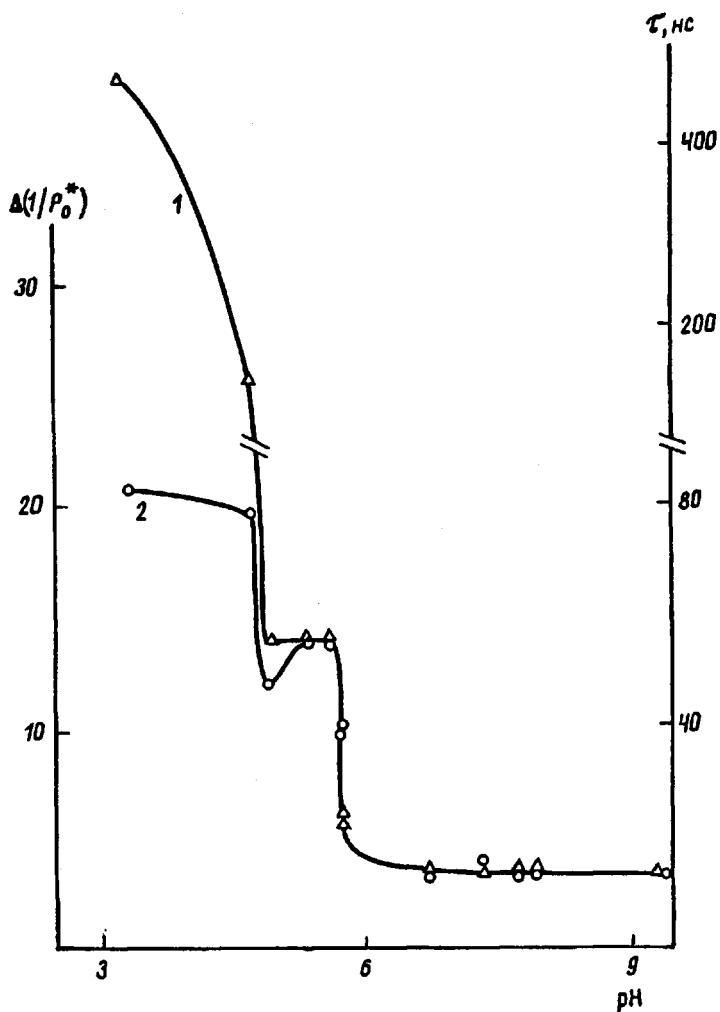


Рис. 2. Влияние pH на изменение внутримолекулярной подвижности (1) и фактора миграции ЭЭВ люминесцирующих групп (2) в макромолекулах сополимеров поли-N-фенилпропилметакриламида и метакриловой кислоты (18 мол.%) с $N_{\text{ЛГ}} = 4$. Концентрация полимера 0,09 мг/мл, вода, 25°

с интервалом структурных превращений в макромолекулах того же полимера с меточным содержанием антраценовых ядер. На формирование внутримолекулярной структуры в макромолекулах ППМА-изо в воде при нагревании, как и в работе [9], указывает рост внутримолекулярной заторможенности (увеличение значений времен релаксации τ_{mn} , характеризующих внутримолекулярную подвижность полимера) (рис. 1). Симбатно изменениям τ_{mn} меняется фактор миграции $\Delta(1/P_0^*)$. Рост фактора миграции свидетельствует о сближении антраценовых ядер или о компактизации макромолекулярного клубка. Так как исследования проводили при низком содержании полимера в растворе (0,002–0,02 %) для уменьшения вклада межмолекулярных взаимодействий, провести вискозиметрические измерения не представляется возможным. Тем не менее можно получить данные об изменениях характеристической вязкости водного раствора ППМА-изо в процессе нагревания при температуре 33°, при которой прекращается рост времен релаксации, а зависимость $\tau(t)$ выходит на плато. Выход зависимости

Таблица 2

Изменение фактора миграции $\Delta(1/P_0^*)$ энергии электронного возбуждения люминесцирующих групп в макромолекулах антраценсодержащих полимеров в водных растворах после фотохимических реакций
(Условия облучения: $\lambda = 365$ нм, время 100 мин)

Полимер, N	$\Delta(1/P_0^*)$		$\chi^*, \%$
	до облучения	после облучения	
1	4	0/4	85/15
2	140	30/32	80/70
3	290	21/30	77/70
4	6	0/4	65/0
5	14	0/6	65/50
6	21	0/5	90/65

* Доля прореагировавших при УФ-облучении антраценовых ядер.

Примечание. В числителе даны значения, относящиеся индивидуальным макромолекулам после протекания фотохимических реакций в индивидуальных макромолекулах, в знаменателе — к тем же макромолекулам после протекания фотохимических реакций в тех же макромолекулах, включенных в интерполимерный комплекс с полиметакриловой кислотой. После протекания реакции комплекс разрушали ионизацией ПМАК.

$\tau(t)$ на плато при 33° связан с появлением нового релаксационного процесса — подвижности макромолекул как целого со временем $\tau_{\text{цел}}$. В точке перегиба зависимости $\tau(t)$ [8]

$$\tau_{\text{цел}} = \tau_{\text{вмп}} \quad (1)$$

и выполняется соотношение

$$1/\tau_{\text{цел}} + 1/\tau_{\text{вмп}} = 1/\tau, \quad (2)$$

в котором τ — время релаксации в точке перегиба зависимости $\tau(t)$. Из уравнений (1) и (2) следует, что при 33° $\tau_{\text{цел}} = \tau_{\text{вмп}} = 104$ нс. При дальнейшем нагревании до 37° рост внутримолекулярной заторможенности сопровождается компактизацией макромолекулярного клубка. Так как при 37° $\tau_{\text{вмп}}$ возрастает¹ до 500 нс, из выражения (2) следует, что $\tau_{\text{цел}}$ уменьшается от 104 до 65 нс. С помощью уравнения

$$\tau_{\text{цел}} = \frac{1,2 [\eta] \eta M}{RT} \quad (3)$$

и значения $\tau_{\text{цел}} = 65$ нс оцениваем $[\eta]$ водного раствора ППМА-изо при 37°. Величина $[\eta]$ оказывается равной 0,03 дл/г и близкой значениям $[\eta]$ растворов глобулярных белков.

При нагревании до 40° наблюдается рост τ и фактора миграции $\Delta(1/P_0^*)$. Рост τ связан с формированием надмолекулярных образований большей молекулярной массы, рост фактора миграции связан с увеличением числа ЛГ в надмолекулярных образованиях большой молекулярной массы.

¹ Значение $\tau = 500$ нс получено экстраполяцией участка зависимости $\tau_{\text{вмп}}(t)$ (при t меньше t перехода) к более высоким значениям t , что справедливо лишь в предположении наличия промежуточного состояния.

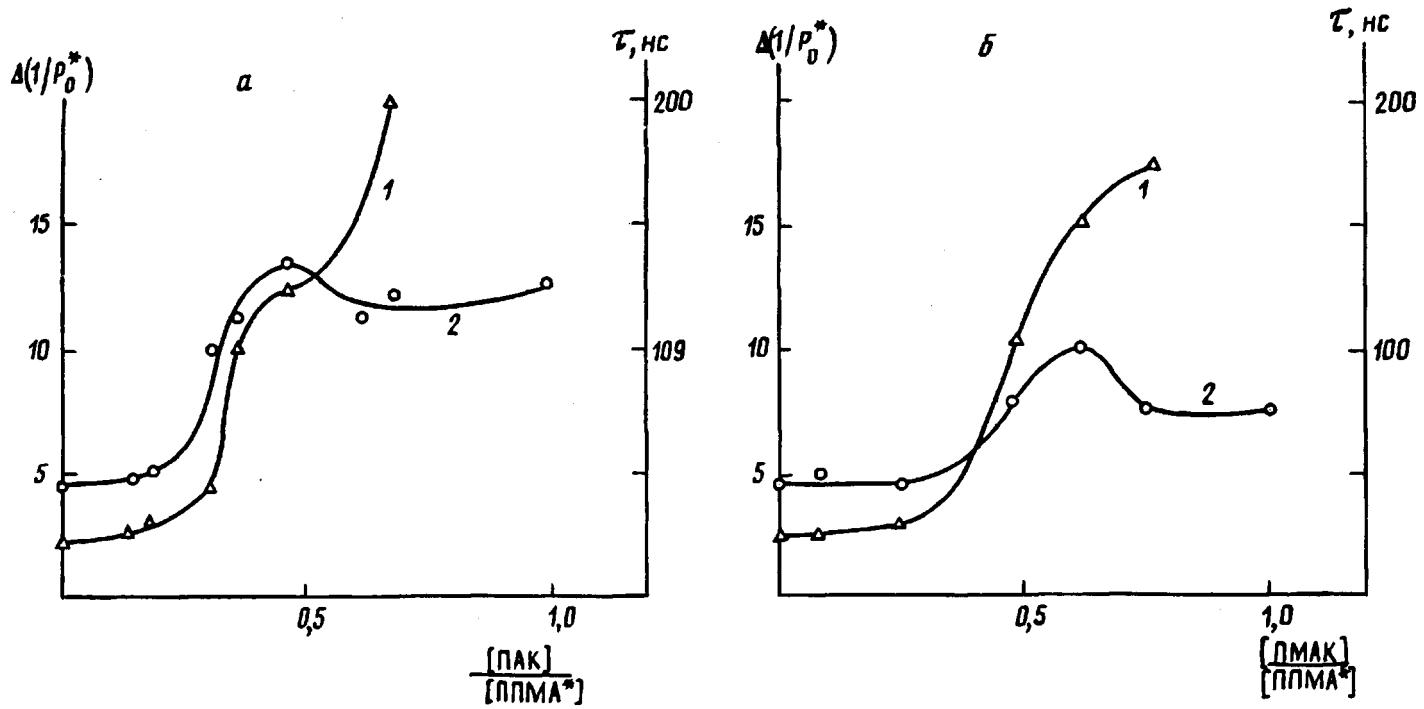


Рис. 3. Изменение внутримолекулярной подвижности (1) и фактора миграции ЭЭВ люминесцирующих групп (2) в макромолекулах антрацен-содержащего ПIMA — изо ($N_{ЛГ} = 5,9$) при увеличении содержания ПАК (*a*) и ПМАК (*b*) в водных растворах. Концентрация поликислоты выражена в молях мономерных звеньев. Концентрация полимера 0,15 мг/мл

Аналогичные данные были получены при исследовании структурных превращений макромолекул сополимера N-*n*-пропилметакриламида (ПМА-лин), содержащего 18 мол. % звеньев метакриловой кислоты (МАК) и 4 ЛГ на макромолекулу. Анализ данных рис. 2, аналогичный анализу данных рис. 1, показывает, что в макромолекулах сополимера ((ПМА-лин) — МАК, 18 мол. % — 4 ЛГ) при уменьшении pH в интервале 5,8 — 5,0 формируется мономакромолекулярная структура типа глобулярной; при дальнейшем уменьшении pH < 5 формируются надмолекулярные образования, мономолекулярные глобулы образуют ассоциаты.

Таким образом, в процессе изучения структурных превращений макромолекул водорастворимых полимеров при нагревании или при изменении pH раствора обнаружена высокая чувствительность фактора миграции ЭЭВ люминесцирующих групп как к изменениям внутримолекулярной структуры, так и к формированию межмолекулярных контактов.

Если фактор миграции ЭЭВ люминесцирующих групп полимера заметно изменяется при компактизации макромолекулярного клубка (при уменьшении расстояния между антраценовыми группами), то это значит, что он может быть индикатором структурообразования — изменения расстояний между антраценовыми группами и при других структурных превращениях полимерных цепей, например при формировании интерполимерных комплексов антраценсодержащих полимеров с полимерами комплементарного химического строения.

Для исследованных в настоящей работе поли-N-пропилметакриламидов с протоноакцепторной группой C=O в каждом звене в качестве полимеров комплементарного химического строения, содержащих протонодонорные группы, были выбраны полиакриловая (ПАК) и полиметакриловая (ПМАК) кислоты. Было обнаружено, что при увеличении содержания поликислоты, т. е. полимера, взаимодействующего с исследуемым люминесцирующим полимером в воде, растет внутримолекулярная заторможенность макромолекул ППМА (формируются интерполимерные контакты) и возрастает фактор миграции ЭЭВ люминесцирующих групп $\Delta(1/P_0^*)$ (рис. 3). Значит, расстояние между люминесцирующими группами одной и той же полимерной цепи в интерполимерном комплексе уменьшается, т. е. формируется компактная третичная структура не только при взаимодействии ППМА с ПМАК, но и при взаимодействии ППМА с ПАК. Это интересный результат, так как для другого полимера, не содержащего массивных алкильных группировок ПЭГ компактная структура ИПК обнаружена лишь в комплексе ПЭГ — ПМАК в воде [10, 11] и не обнаружена в комплексе ПЭГ — ПАК. В комплексе ППМА — ПАК в воде формирование компактной структуры связано, конечно, с наличием большого числа неполярных заместителей в молекулах ППМА.

Неожиданный вывод следует из данных рис. 3: существенно меньшее значение фактора миграции $\Delta(1/P_0^*)$ для ППМА-изо в комплексе с ПМАК в воде по сравнению с величиной $\Delta(1/P_0^*)$ для ППМА-изо в комплексе (ППМА-изо) — ПАК, что может быть связано с включением антраценовых ядер в интерполимерные контакты с метильными группами ПМАК и связанным с этим иным расположением (менее компактным, чем в комплексе (ППМА-изо) — ПАК) активных антраценовых ядер, участвующих в процессах миграции ЭЭВ люминесцирующих групп. Таким образом, из данных рис. 3 также следует, что фактор миграции ЭЭВ антраценсодержащих групп является чувствительным индикатором особенностей надмолекулярного структурообразования в растворах антраценсодержащих полимеров.

В табл. 1 приведены данные о влиянии структурообразования на фактор миграции ЭЭВ антраценовых групп при взаимодействии антраценсодержа-

щих полимеров различного химического строения с ПМАК в воде. Уменьшение $\Delta(1/P_0^*)$ при взаимодействии с ПМАК полимеров ППМА, содержащих достаточно большое число ЛГ в макромолекулах ($N_{ЛГ} > 6$), приводящих к компактизации индивидуальных макромолекул, обусловлено взаимодействием антраценовых групп с метильными группами ПМАК в комплексе ППМА — ПМАК и связанным с этим увеличением расстояния между активными антраценовыми группами в ИПК по сравнению с расстоянием между ними в индивидуальной макромолекуле. С изменением фактора миграции при переходе от индивидуальных макромолекул к ИПК коррелирует изменение доли эксимеров, образованных взаимодействием антраценовых групп (табл. 1, полимеры 4—6), что указывает на появление близко расположенных антраценовых ядер при компактизации антраценсодержащих полимерных цепей в ИПК с полимерами комплементарного химического строения.

Фактор миграции ЭЭВ антраценовых групп в антраценсодержащих полимерах в растворе отражает не только особенности структурообразования, но и протекание фотохимических реакций с участием фотоактивных групп. Величина фактора миграции ЭЭВ люминесцирующих групп при протекании фотохимических реакций с участием ЛГ уменьшается. Данные о влиянии фотохимических превращений антраценовых ядер на фактор миграции ЭЭВ люминесцирующих групп представлены в табл. 2. Интересным результатом является уменьшение выхода фотохимических превращений антраценовых ядер при включении антраценсодержащих полимеров в ИПК с полимерами комплементарного химического строения и корреляция изменений фактора миграции с изменением содержания антраценовых ядер при фотохимической реакции.

Таким образом, особенности структурообразования в растворах водорастворимых полимеров — формирование компактной внутримакромолекулярной структуры типа глобулярной в молекулах поли-*N*-изопропилметакриламида в воде при нагревании или в молекулах сополимеров *N*-*n*-пропилметакриламида с ионогенными группами при изменении pH раствора, формирование межмакромолекулярных ассоциатов проявляются в изменениях фактора миграции ЭЭВ люминесцирующих групп $\Delta(1/P_0^*)$. Величина $\Delta(1/P_0^*)$ увеличивается при компактизации макромолекулярного клубка и уменьшается при включении антраценовых ядер в межмакромолекулярные контакты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morawetz H.//Science. 1988. V. 240. P. 172.
2. Phillips D.//Polym. Photophys. New York, 1985.
3. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М., 1988.
4. Паутов В. Д., Ануфриева Е. В., Ананьев Т. Д., Савельева Н. В., Таратина Т. М., Краковяк М. Г.//Молек. биол. 1990. Т. 24. № 1. С. 44.
5. Ануфриева Е. В., Черкасская О. В., Краковяк М. Г., Ананьев Т. Д., Лущик В. Б.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 67.
6. Ануфриева Е. В., Черкасская О. В., Лущик В. Б., Краковяк М. Г.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 29.
7. Ануфриева Е. В., Рамазанова М. Р., Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Некрасова Т. Н., Шевелева Т. В.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 4. С. 256.
8. Anufrieva E. V., Gotlib Yu. Ya.//Advances in Polymer Science. 1981. V. 40. P. 1.
9. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Громова Р. А., Лущик В. Б., Ананьев Т. Д., Шевелева Т. В.//Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 4. С. 895.
10. Ануфриева Е. В., Белозерова О. А., Паутов В. Д., Паписов И. М.//Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 6. С. 409.

11. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Геллер Н. М., Краковяк М. Г., Паписов И. М. //Докл. СССР. 1975. Т. 220. № 2. С. 353.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
10.01.92

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

INTRAMOLECULAR STRUCTURE FORMATION AND MIGRATION
OF THE ENERGY OF ELECTRON EXCITEMENT OF LUMINESCENT
GROUPS OF MACROMOLECULES IN SOLUTION

S u m m a r y

Water-soluble polymers having many luminescent anthracene groups in a macromolecule have been studied by polarized luminescence method. Under heating of the aqueous solution of poly-N-isopropylmethacrylamide and under the change of pH of the solution of copolymer of N-n-propylmethacrylamide containing the methacrylic acid units the coil — monomolecular globule transitions were observed. The high sensitivity of the factor of migration of the energy of electron excitement of luminescent groups to the changes of the intramolecular structure, to the formation of supermolecular associates, to the features of the structure of interpolymer complexes and to proceeding of photochemical reactions was shown.