

**РЕОЛОГИЯ И ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ**

УДК 541.64:539.199

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

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОТОАКТИВНЫХ ГРУПП И ДИНАМИКА  
МАКРОМОЛЕКУЛ**

Для установления факторов, влияющих на протекание внутримолекулярных фотохимических реакций в макромолекулах водорастворимых полимеров с фотоактивными группами, исследованы сополимеры винилового спирта с винилацетатом различного строения и состава с разным содержанием (0,1–8 мол.%) и расположением ковалентно присоединенных фотоактивных антраценодержащих групп в водных растворах. Обнаружена связь выхода фотодимеризации антраценовых групп в исследуемых макромолекулах с изменением доли антраценовых групп, включенных в эксимеры, и с изменением внутримолекулярной подвижности макромолекул, зависящей от содержания и расположения неполярных групп.

Цель изучения фотореакций в макромолекулах полимеров с фотоактивными группами — определение особенностей строения макромолекул, влияющих на протекание фотохимических реакций, и тех изменений в макромолекулярном клубке, которые возникают вследствие фотореакций с участием фотоактивных групп полимера. Особенно актуальна данная задача для водорастворимых полимеров и белков, потому что фотоактивные группы, содержащие неполярную ароматическую группу, в макромолекулах водорастворимых полимеров в водных средах образуют гидрофобные контакты друг с другом и с другими неполярными группами макромолекулярного окружения. По этой причине в макромолекулах водорастворимых полимеров с фотоактивными группами фотореакция может зависеть не только от содержания фотоактивных групп, но и от их взаимного расположения и их невалентных взаимодействий друг с другом и с макромолекулярным окружением.

Ранее было показано, что протекание реакций в макромолекулярном клубке зависит от внутримолекулярной подвижности полимерных цепей, несущих функциональные группы, наносекундной динамики макромолекулярного клубка [1–3]. Эти данные согласуются с представлениями о роли электронно-конформационных взаимодействий в протекании реакций в цепях полимеров [4].

Для установления факторов, влияющих на протекание внутримолекулярных фотореакций в водорастворимых полимерах с фотоактивными группами в водных растворах, в качестве объектов исследования выбраны антраценодержащие водорастворимые сополимеры винилового спирта с винилацетатом (ВС—ВА) с различным содержанием и расположением как фотоактивных антраценодержащих групп, так и ВА-звеньев, носителей неполярных метильных групп (табл. 1). Так как внутримолекуляр-

Таблица 1

**Строение и состав исследуемых сополимеров ВС – ВА – ФАГ.**  
**Влияние облучения на формирование фотодимеров и ВМП макромолекул**  
(Вода, 25°,  $\lambda_{обл}=365$  нм, время облучения 100 мин)

ВА, мол. %	ФАГ *	ФАГ ** изол	$\tau_0$ , нс	$\Phi_D$	$\tau_{100}$ , нс
	мол. %				
(ВС – ВА) М					
8,5	0,2	0,2	7,7	0	7,7
	1,0	1,0	—	0,4	—
	1,8	1,7	20	0,53	38
	3,0	2,2	29	0,46	40
15	0,1	0,1	7,9	0	7,9
	0,9	0,9	8,3	0,36	43
	1,4	1,4	16	0,49	48
	2,0	2,0	22	0,53	54
	3,4	2,9	32	0,52	—
	4,4	2,7	39	0,45	57
40	0,2	0,2	12	0	12
	1,5	1,4	20	0,53	60
	8,3	4,6	69	0,05	69
(ВС – ВА) Э					
8,5	0,02	0,02	7,7	0	7,7
	0,2	0,2	7,7	0	7,7
	1,1	1,1	9,0	0,42	22
	1,8	1,7	12	0,53	30
	2,8	2,6	17	0,55	33
	4,4	1,0	22	0,38	39
15	0,1	0,1	8,2	0	8,2
	0,3	0,3	8,2	0	8,2
	0,6	0,6	8,2	0	8,2
	1,5	1,5	12	0,53	36
	3,0	2,9	20	0,55	44
	4,4	4,2	28	0,55	48
	8,3	4,6	50	0,19	54
25	0,1	0,1	10	0	10
	1,2	1,2	12	0,46	30
	5,7	3,9	41	0,4	49

Примечание. Выход реакции фотоокисления  $\Phi_{OK} = 0,45$ .  $\tau_{0,100}$  — времена релаксации, характеризующие ВМП макромолекул исследуемых сополимеров, соответственно до и после протекания фотореакции.

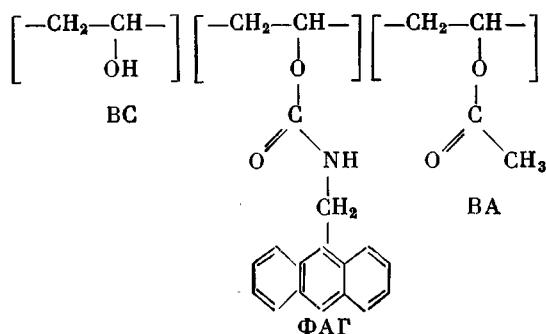
\* Содержание фотоактивных антраценовых групп.

\*\* Содержание изолированных, не включенных в эксимеры фотоактивных антраценовых групп равно  $(1-\theta_0) \cdot [\text{ФАГ}]$ , где  $\theta_0$  — доля антраценовых групп, включенных в эксимеры.

ная подвижность (ВМП) водорастворимого полимера заметно изменяется в зависимости от содержания неполярных групп — с изменением числа внутримолекулярных гидрофобных контактов, строение полимеров, представленных в таблице, позволяет широко варьировать ВМП и проводить исследование особенностей протекания фотореакций в макромолекулах с различной подвижностью полимерных цепей, несущих функциональные фотоактивные группы (ФАГ).

Антраценсодержащие сополимеры ВС – ВА – ФАГ получали при реакции сополимеров ВС – ВА ( $M=1 \cdot 10^4$ ) с антилметилизоцианатом (АМИЦ) в условиях, описан-

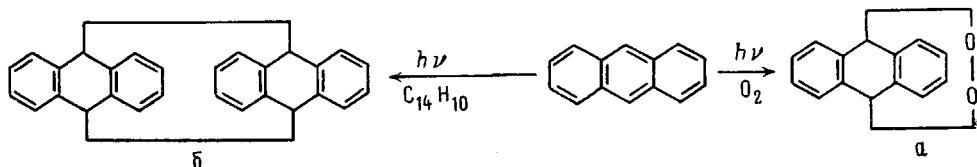
санных в работе [5]. Строение ВС – ВА – ФАГ представлено ниже.



Так как в реакции с АМИЦ в первую очередь участвуют гидроксильные группы ВС-звена, соседнего с ВА-звеном [6], изменение расположения ВА-звеньев и соседних с ними ВС-звеньев (длины микроблоков и доли изолированных ВА-звеньев) в сополимерах ВС – ВА разного состава, полученных омылением ПВА в метаноле (ВС – ВА)М или этаноле (ВС – ВА)Э\* [7], позволяло варьировать микробличность расположения антраценодержащих фотоактивных групп в цепях исследуемых сополимеров. В сополимерах (ВС – ВА)М распределение ВА-звеньев способствовало увеличению длины ВС-последовательностей или повышению микробличности в распределении ВС-звеньев, прореагировавших с АМИЦ, т. е. увеличению микробличности в распределении ФАГ вдоль полимерной цепи. Напротив, в сополимерах (ВС – ВА)Э распределение ВА-звеньев приводило к увеличению доли изолированных ВС-звеньев, взаимодействующих с АМИЦ, повышению доли изолированных антраценодержащих ФАГ [8]. Содержание антраценодержащих ФАГ в исследуемых системах варьировало от 0,02 до 8 мол. %.

Времена релаксации  $\tau$ , характеризующие внутримолекулярную подвижность всех исследуемых сополимеров ВС – ВА – ФАГ (табл. 1), определяли методом поляризованной люминесценции [9]. При этом учитывали изменение поляризации люминесценции, обусловленное миграцией энергии электронного возбуждения антраценовых ядер в макромолекулах с высоким содержанием антраценовых групп [10]. Значения длительности люминесценции, необходимые для определения  $\tau$ , получали с помощью фазового флуорометра ГОИ ИФ-39\*\*.

Фотохимическую реакцию



проводили в водных растворах исследуемых полимеров, которые облучали в стандартных условиях в кварцевых кюветах (оптический путь 1 см) светом ртутной лампы  $\lambda = 365$  нм. За кинетикой реакции следили по уменьшению поглощения антраценовых групп в длинноволновой полосе поглощения ( $\lambda = 390$  нм,  $\epsilon = 10^4$  л/моль·см). Растворы облучали в течение 1–160 мин. Из полученных экспериментальных данных определяли выход фотохимической реакции  $\Phi$ , используя соотношение

$$\Phi = \frac{D_0 - D_t}{D_0}, \quad (1)$$

где  $D_0$ ,  $D_t$  – оптическая плотность раствора полимера соответственно до и после облучения.

Известно, что под действием облучения в макромолекулах с антраценовыми группами могут происходить процессы фотоокисления (а) и фотодимеризации (б) [11, 12], т. е. фотохимические превращения, в результате которых антраценовая структура с системой сопряженных связей превращается в 9,10-дигидроантраценовую структуру и нарушается сопряжение между боковыми ароматическими ядрами. Выход

\* Авторы благодарят А. Я. Сорокина и В. А. Кузнецова за любезно предоставленные серии сополимеров ВС – ВА.

\*\* Авторы благодарят Т. В. Веселову за измерения  $\tau_\Phi$ .

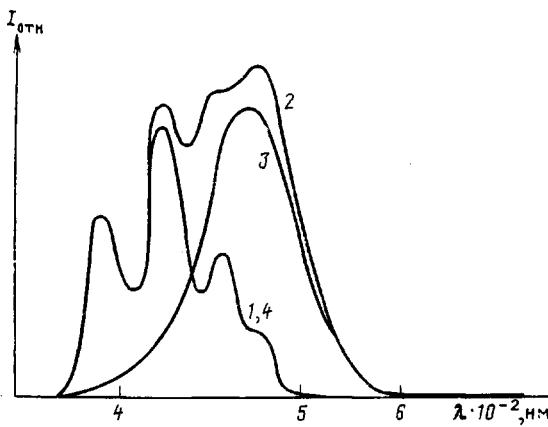


Рис. 1. Спектры люминесценции растворов сополимеров ВС – ВА – ФАГ с содержанием антраценовых групп ФАГ 0,1 (1); 2,0 (2) и 8,5 мол.% (3, 4) в воде (1–3) и в ДМФА (4).  $\lambda_{\text{возб}}=365$  нм, 25°

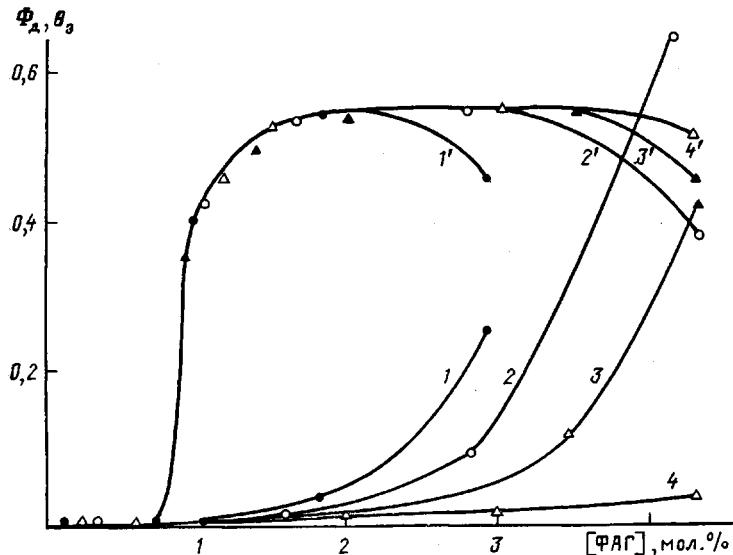


Рис. 2. Изменение доли антраценовых групп, включенных в эксимеры  $\theta_3$  (1–4), и выхода фотодимеризации  $\Phi_d$  (1'–4') при увеличении содержания антраценовых групп ФАГ в макромолекулах сополимеров ВС – ВА – ФАГ. Вода, 25°. (ВС – ВА – ФАГ)М : [ВА] = 8,5 (1, 1') и 15 мол.% (3, 3'). (ВС – ВА – ФАГ)Э : [ВА] = 8,5 (2, 2') и 15 мол.% (4, 4')

фотоокисления  $\Phi_{\text{ок}}$  определяли, используя растворы полимеров с меточным (не более 1 ФАГ на макромолекулу) содержанием ФАГ. Выход фотодимеризации  $\Phi_d$  в полимерах с высоким содержанием ФАГ определяли, используя соотношение

$$\Phi_d = \Phi - \Phi_{\text{ок}} \quad (2)$$

Так как при электронном возбуждении антраценовых ядер в макромолекулярном клубке возникают эксимеры антрацена [13], для определения доли антраценовых ядер, участвующих в образовании эксимеров, использовали соотношение

$$\theta_3 = \frac{(I_3/I_m)_{\text{пп}} - (I_3/I_m)_0}{(I_3/I_m)_3 - (I_3/I_m)_0}, \quad (3)$$

где  $I_3$ ,  $I_m$  – соответственно интенсивности люминесценции в максимуме эксимерной полосы ( $\lambda_3=475$  нм) для полимеров с высоким содержанием ФАГ и в неперекры-

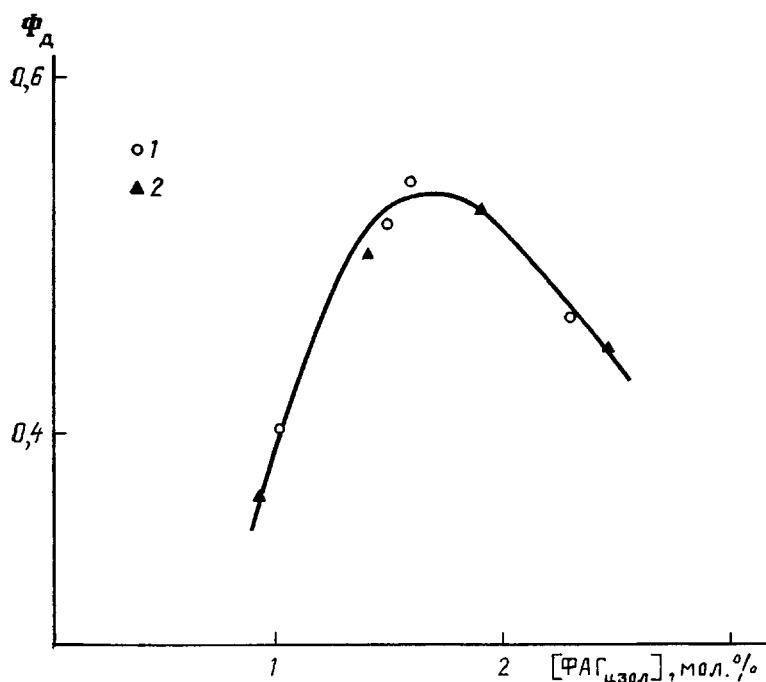


Рис. 3. Изменение выхода фотодимеризации  $\Phi_d$  при увеличении содержания изолированных антраценовых групп  $[\text{ФАГ}_{\text{изол}}] = (1 - \theta_s) \cdot [\text{ФАГ}]$  в макромолекулах (ВС – ВА – ФАГ)М. Вода, 25°. [ВА] = 8,5 (1) и 15 мол. % (2)

вающимся с эксимерной полосой максимуме свечения полимера, содержащего антраценовые ядра, не образующие эксимер ( $\lambda_m = 390$  нм).  $(I_a/I_m)_{0,3, \text{пр}}$  – отношение указанных интенсивностей в спектрах люминесценции растворов полимеров с меточным содержанием ФАГ –  $(I_a/I_m)_0$  и с высоким содержанием ФАГ, при котором все антраценовые ядра образуют эксимеры –  $(I_a/I_m)_s$ .  $(I_a/I_m)_{\text{пр}}$  – отношение интенсивностей в спектре люминесценции раствора полимера с промежуточным содержанием ФАГ.

Для исключения возможности протекания межмакромолекулярных реакций исследования проводили в очень разбавленных растворах при содержании полимера в растворе 0,006%.

При исследовании полимеров, строение которых приведено в табл. 1, с помощью люминесцентных методов обнаружено, что антраценовые группы в макромолекулах исследуемых полимеров в воде взаимодействуют друг с другом с образованием эксимеров (если их содержание  $>1$  мол. %), что отчетливо проявляется в спектрах люминесценции (рис. 1). Большую роль в образовании эксимеров играют гидрофобные контакты антраценовых групп. При добавлении к воде органического растворителя, разрушающего гидрофобные контакты, эксимеры не образуются (рис. 1).

Доля антраценовых ядер, включенных в эксимеры, зависит от их содержания и распределения вдоль полимерной цепи. Блочное расположение антраценовых ядер в (ВС – ВА)М увеличивает долю эксимеров  $\theta_s$ , увеличение доли изолированных антраценовых ядер в (ВС – ВА)Э уменьшает долю эксимеров (рис. 2).

При исследовании фотопрореакции обнаружено, что в сополимерах ВС – ВА – ФАГ выход фотодимеризации  $\Phi_d$  уменьшается с увеличением доли антраценовых ядер, включенных в эксимеры (рис. 2), а зависимости  $\Phi_d$  от содержания ФАГ для разных ВС – ВА – ФАГ (из-за различий зависимостей  $\theta_s$  от содержания ФАГ) описываются разными кривыми. Напро-

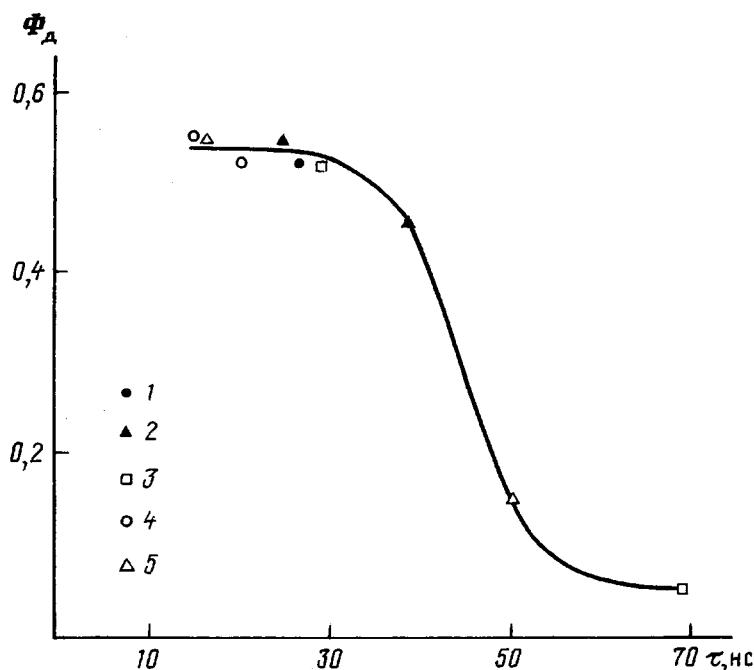


Рис. 4. Изменение выхода фотодимеризации  $\Phi_d$  антраценовых групп в сополимерах ВС – ВА – ФАГ в воде при изменении ВМП ( $\tau$ ) макромолекул сополимеров.  $[\text{ФАГ}_{\text{изол}}] = (1 - \theta_2) [\text{ФАГ}] = 2,3 \text{ мол. \%}$ .  $\theta_2$  – доля ФАГ, включенных в эксимер. Состав сополимеров: (ВС – 8,5 мол. % ВА – 2,6 мол. % ФАГ)М (1); (ВС – 15 мол. % ВА – 2,3 мол. % ФАГ)М, (ВС – 15 мол. % ВА – 4,4 мол. % ФАГ)М (2); (ВС – 40 мол. % ВА – 2,3 мол. % ФАГ)М, (ВС – 40 мол. % ВА – 8,3 мол. % ФАГ)М (3); (ВС – 8,5 мол. % ВА – 2,5 мол. % ФАГ)Э, (ВС – 8,5 мол. % ВА – 3,5 мол. % ФАГ)Э (4), (ВС – 15 мол. % ВА – 2,3 мол. % ФАГ)Э, (ВС – 15 мол. % ВА – 8,5 мол. % ФАГ)Э (5)

тив, зависимость выхода фотодимеризации  $\Phi_d$  от доли изолированных, не включенных в эксимеры антраценовых ядер описывается одной кривой для разных ВС – ВА – ФАГ (рис. 3). Анализ этой кривой показывает, что выход фотодимеризации растет с увеличением содержания изолированных фотоактивных антраценовых ядер, участвующих в реакции, но лишь до определенного содержания изолированных антраценовых ядер в исследуемых макромолекулах. Уменьшение выхода фотодимеризации антраценовых ядер при дальнейшем увеличении содержания ФАГ в макромолекулах может быть связано с возрастанием внутримолекулярной заторможенности в исследуемых макромолекулах, обусловленной увеличением числа гидрофобных контактов антраценовых ядер с другими антраценовыми ядрами и с неполярными группами макромолекулярного окружения. Действительно, выход фотодимеризации даже при постоянном содержании изолированных антраценовых ядер не остается постоянным для различных сополимеров ВС – ВА – ФАГ, а уменьшается с увеличением внутримолекулярной заторможенности в макромолекулах ВС – ВА – ФАГ, различающихся содержанием (2–8 мол. %) и распределением ФАГ, содержанием (8–40 мол. %) и распределением ВА-звеньев, долей ФАГ, включенных в эксимеры (0–70 %) (рис. 4).

Эти данные позволяют заключить, что и для внутримолекулярной реакции, исследованной в настоящей работе, как и для реакций других типов [1–3], внутримолекулярные релаксационные процессы (наносекундная динамика) являются фактором, влияние которого необходимо

Таблица 2

**Влияние фотодимеризации ( $\Phi_d=0,53$ ) на τ макромолекул сополимеров  
ВС – ВА – ФАГ**  
(Вода, 25°, время облучения 100 мин,  $\lambda_{обл}=365$  нм)

Сополимер	ВА, мол. %	ФАГ	ФАГ <sub>изол</sub>	$\tau_0$	$\tau_{100}$
		мол. %	ис		
(ВС – ВА) М	8,5	1,8	1,7	20	38
	15	1,7	1,7		51
	40	1,5	1,4		60
(ВС – ВА) Э	8,5	3,6	2,5	20	36
	25	2,5			43
(ВС – ВА) М	8,5	2,1	1,9	22	38
(ВС – ВА) Э	8,5	2,0	1,9	13	31
(ВС – ВА) М	15	1,8	1,8	21	51
	15				41

учитывать при исследовании реакций с участием функциональных групп полимерных цепей. Эти данные являются новым подтверждением представлений, развиваемых в работе [4], о важной роли электронно-конформационных взаимодействий в полимерных системах.

Чтобы понять, какие изменения происходят в полимерах с фотоактивными группами при облучении, проанализируем данные табл. 2. Из этих данных видно, что ВМП макромолекул ВС – ВА – ФАГ после облучения становится более заторможенной. Это значит, что при фотодимеризации антраценовых групп в макромолекулах ВС – ВА – ФАГ образуются внутримолекулярные сшивки не только между близко расположенными, но и между далеко отстоящими по цепи антраценовыми группами. Интерес представляет также вывод о том, что внутримолекулярная подвижность макромолекул сополимеров ВС – ВА – ФАГ в воде при различном содержании антраценовых ядер и ВА-звеньев определяется до облучения гидрофобными взаимодействиями изолированных антраценовых ядер, после облучения – не только мостиковыми связями, но и гидрофобными взаимодействиями неполярных метильных групп ВА-звеньев.

Таким образом, реакция фотодимеризации фотоактивных групп, коvalентно связанных с полимерной цепью, зависит от внутримолекулярной подвижности, которая по мере фотодимеризации фотоактивных групп в макромолекулах водорастворимого полимера уменьшается тем значительно, чем больше неполярных (метильных) групп в спиваемых полимерных цепях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Ананьев Т. Д., Готлиб Ю. Я., Громова Р. А., Козел С. П., Лашков Г. И., Лущик В. Б., Паутов В. Д., Скорогодов С. С., Шевелева Т. В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 4. С. 873.
2. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Лущик В. Б., Громова Р. А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 131.
3. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Кузнецова Н. П., Гудкин Л. Р., Паутов В. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 129.
4. Волькенштейн М. В. // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1971. № 6. С. 805.
5. Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Сычева Е. А., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.

6. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Громова Р. А., Кузнецова В. А., Лущик В. Б., Некрасова Т. Н., Сорокин А. Я., Шевелева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1276.
7. Шевелева Т. В., Кузнецова В. А., Сорокин А. Я., Громова Р. А., Некрасова Т. Н., Ануфриева Е. В. А. с. 1002922 СССР // Б. И. 1983. № 9. С. 185.
8. Позднякова Ф. О., Попова Г. С., Сорокин А. Я., Кузнецова В. А. // Анализ мономеров, полимеров, промежуточных продуктов и сопутствующих веществ. Саратов, 1977. С. 108.
9. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
10. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Громова Р. А., Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Паутов В. Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1972. Т. 36. № 5. С. 1007.
11. Черкасов А. С. // Молекулярная фотоника. Л., 1970. С. 244.
12. Козел С. П., Лашков Г. И., Краковяк М. Г., Шелехов Н. С., Скороходов С. С. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 1. С. 56.
13. Ануфриева Е. В., Лущик В. Б., Некрасова Т. Н., Паутов В. Д., Сычева Е. А., Черткасская О. В., Шевелева Т. В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 6. С. 931.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
05.05.91

Ye. V. Anufrieva, O. V. Cherkasskaya, V. B. Lushchik,  
M. G. Krakovyak

INTERACTION OF PHOTOACTIVE GROUPS AND DYNAMICS  
OF MACROMOLECULES

S u m m a r y

To determine factors affecting proceeding of intramolecular photochemical reactions in macromolecules of water-soluble polymers with photoactive groups the copolymers of vinyl alcohol with vinyl acetate of various structure and composition, with various content (0.1-8% mol %) and disposition of covalently bound photoactive anthracene-containing groups in aqueous solutions have been studied. The relation of the yield of photodimerization of anthracene groups in macromolecules under study with the change of the fraction of anthracene groups incorporated into eximers and with the change of intramolecular mobility of macromolecules dependent on the content and disposition of nonpolar groups is discovered.