

УДК 541.64:535.37:532.77

ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ И САМОДИФФУЗИЯ В ОЧЕНЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ, ИЗУЧЕННЫЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ

© 1993 г. Ю. Фурман

Институт физической химии, Технический университет Клаусталя
P.O.B. 12 52, D-3392 Клаусталь-Зеллерфельд, Германия

В сильно разбавленных растворах полистирола в циклогексане в θ -условиях метод эксимерной флюоресценции обнаруживает ограничение самодиффузии флюоресцентного зонда. Обработка данных стационарной флюоресценции опирается на модель, которая позволяет разделить вклады преимущественной сольватации, имеющей термодинамическую природу, и динамического диффузионного процесса. Процесс образования эксимеров контролируется диффузией, и соотношение интенсивности флюоресценции эксимеров и мономеров, $I_{\text{экс}}/I_{\text{мон}}$, коррелируется с концентрацией и подвижностью флюорофора в двух фазах – внутри и вне макромолекулярного клубка. Для изучения поведения системы полимер–растворитель использовали два флюорофора: этилнафтоат и метил-4-(1-пиренил)бутират. В рассматриваемой системе предпочтительная сольватация вызывает возрастание отношения $I_{\text{экс}}/I_{\text{мон}}$, тогда как понижение подвижности флюорофора внутри клубка действует в противоположном направлении. Модель позволяет рассчитывать коэффициент распределения флюорофора между двумя фазами и отношение подвижностей флюорофора в двух фазах. Полученные величины коэффициента распределения свидетельствуют о сильной предпочтительной сольватации полистирола флюорофором. Отношение подвижностей зависит от молекулярной массы полимера и отражает плотность распределения звеньев в клубке.

ВВЕДЕНИЕ

В сильно разбавленных растворах полимеров самодиффузия ограничивается плотностью распределения сегментов в изолированных макромолекулярных клубках. Это ограничение можно упрощенно рассмотреть путем введения двух независимых констант диффузии – внутри полимерного клубка и в окружающем растворителе соответственно. Влияние среды, окружающей клубок, на трансляционную подвижность можно исследовать, изучая диффузионно контролируемый процесс образования эксимеров. Иными словами, изучение флюоресценции эксимеров в растворе является уникальным инструментом, в основе которого лежит биомолекулярный диффузионно контролируемый процесс.

В тройной системе полимер–флюорофор–растворитель может возникать предпочтительная сольватация полимера (или предпочтительная адсорбция макромолекулой одного из компонентов растворителя), причиной которой является различное сродство одного из двух растворителей по отношению к полимеру. В результате возникает неоднородное распределение растворителей. Поскольку интенсивность флюоресценции эксимеров пропорциональна квадрату концентрации флюорофора, легко проверить, что измеренное отношение $I_{\text{экс}}/I_{\text{мон}}$ выше, чем соответствующее однородному распределению. Таким образом, предпочтительная сольватация макро-

молекул флюорофором изменяет отношение $I_{\text{экс}}/I_{\text{мон}}$ в направлении, противоположном тому, которое вызывает уменьшение подвижности флюорофора из-за присутствия полимера.

В настоящей работе изучены очень разбавленные растворы ПС в циклогексане в θ -условиях. Чтобы обнаружить предпочтительную сольватацию ароматического полимера, подобного ПС, в алифатическом растворителе, очевидно, следует выбрать ароматический флюорофор. Масштаб временной шкалы модели для расчета динамических параметров определяется временем жизни возбужденного состояния флюорофора. Времена жизни флюорофоров составляют 48 нс для этилнафтоата (ЭН), если образцы дегазированы путем проведения нескольких циклов замораживание–откачка–размораживание, и 18 нс для метил-4-(1-пиренил)бутириата (МПБ) в недегазированном состоянии. Среднее расстояние, на которое диффундирует флюорофор за время жизни, должно быть порядка размера полимерного клубка. Кроме того, растворимость флюорофора должна перекрывать область концентраций (10^{-2} – 10^{-1} моль/л), при которых образуются межмолекулярные эксимеры. Очевидно также, что спектральная область флюоресценции не должна перекрываться с областью характеристического поглощения растворителя и полимера.

МОДЕЛЬ

При выбранной концентрации отношение интенсивностей флюoresценции $I_{\text{экс}}/I_{\text{мон}}$ зависит от подвижности флюорофора. Внутри полимерного клубка сегменты цепи в зависимости от плотности их распределения понижают подвижность флюорофора, что равносильно уменьшению вероятности образования эксимеров за время жизни флюорофора. Однако вне клубка, т.е. в чистом растворителе, подвижность флюорофора остается неизменной. К сожалению, оценка подвижности из $I_{\text{экс}}/I_{\text{мон}}$ оказывается более сложной задачей из-за предпочтительной сольватации. Следовательно, между измеренной интенсивностью флюoresценции и валовой макроскопической концентрацией отсутствует простая связь. В опубликованной нами ранее работе [1] было показано, каким образом можно выделить вклад в интенсивность флюoresценции от внутренней и внешней частей полимерного клубка, включая случай предпочтительной сольватации, при помощи двухфазного приближения.

Для оценки $I_{\text{экс}}/I_{\text{мон}}$ разбавленный раствор полимера моделируется двумя независимыми составляющими системы — двухкомпонентным раствором, который состоит из растворителя и флюорофора (обозначенный индексом '), и трехкомпонентной составляющей, включающей дополнительно полимерные клубки (обозначенной ""). Условия диффузии флюорофора в каждой фракции объема f' и f'' различны. Они могут быть выражены константами скорости бимолекулярных реакций образования эксимеров, k' и k'' , а также концентрациями флюорофора M' и M'' . В результате появляются два существенных параметра: отношение констант скорости $q = k''/k'$ и отношение концентраций флюорофора, т.е. термодинамический коэффициент распределения, $K = M'/M''$. Было показано, что оба эти параметра — термодинамический и динамический — можно определить одновременно, если известны фотофизические параметры флюорофора. Эти характеристики можно также измерить независимо, например, в бинарном растворе, в котором отсутствует полимер [1].

Согласно теории диффузии Эйнштейна—Смолуховского, константы скорости второго порядка k'' и k' пропорциональны константам диффузии D'' и D' малых молекул внутри и вне полимерного клубка соответственно. Поскольку присутствие полимера не изменяет коэффициент пропорциональности, получаем $q = D''/D'$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры флюoresценции флюорофора в системе ПС—циклогексан при постоянной объемной доле фазы, содержащей клубки f'' , могут быть обработаны с использованием отношения констант диффузии q , которое зависит от ММ, а так-

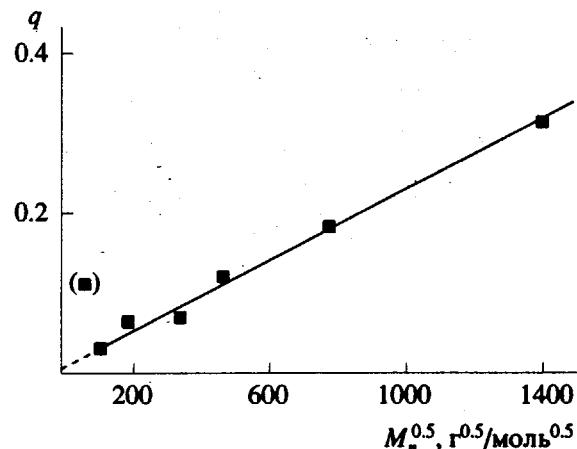


Рис. 1. Зависимость отношения подвижностей q от $M_n^{0.5}$ для диффузионно контролируемого образования эксимеров МПБ. Данные взяты из таблицы, они хорошо соответствуют линейной зависимости за исключением точки в скобках. Раствор не подвергали дегазации, время жизни флюорофора — 18 нс.

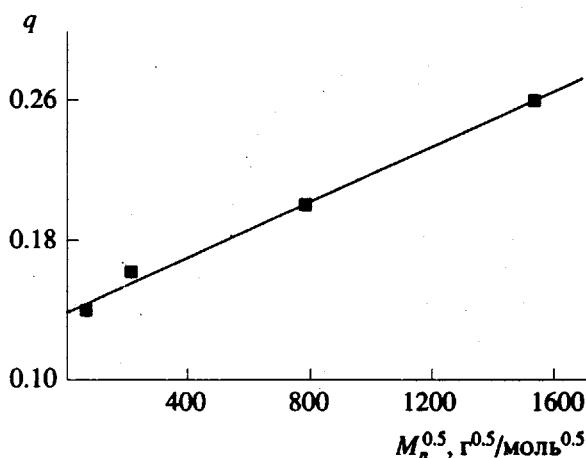


Рис. 2. Зависимость отношения подвижностей q от $M_n^{0.5}$ для диффузионно контролируемого образования эксимеров ЭН. Данные взяты из таблицы. Раствор дегазирован, время жизни флюорофора — 48 нс.

же от коэффициента распределения K . В рамках двухфазной модели каждой из частей объема — фазы постоянного объема, включающей клубки, и окружающей чистой циклогексановой фазы, отвечает ее собственная концентрация флюорофора и собственные условия диффузии. Очевидно, что рассматривать полимерные клубки как гомогенную фазу можно лишь в грубом приближении. Это приближение имеет смысл в выбранной области времен жизни флюорофоров в системе флюорофор—циклогексан—ПС.

Величины q и K для МПБ и ЭН находили из спектров флюoresценции, как описано в ранней

Коэффициент распределения K и отношение подвижностей q МПБ и ЭН в тройной системе флюорофор-циклогексан-ПС

M , г/моль	K		q	
	МПБ	ЭН	МПБ	ЭН
3.570	0.08	0.06	0.12	0.14
9.600	0.08		0.03	
36.000	0.09		0.06	
47.400		0.08		0.16
110.000	0.08		0.07	
217.500	0.11		0.12	
600.250	0.10	0.08	0.18	0.2
1990.000	0.08	0.10	0.31	0.26

Примечание. Объемная доля фазы, включающей клубки ПС $f'' = 0.02$, температура 308 К; погрешность определения $K = \pm 0.02$, $q = \pm 0.02$.

работе [1]. Они приведены в таблице. Коэффициент распределения K в основном не претерпевает изменений при варьировании молекулярной массы ПС или варьировании времени жизни флюорофора (МПБ или ЭН). Полученные данные по-

казывают, что концентрация флюорофора в фазе, которая содержит клубки, почти на порядок выше по сравнению с окружающей фазой чистого циклогексана. Однако величина предпочтительной сольватации ПС ароматическими флюорофорами в алифатическом растворителе не вызывает удивления.

В противоположность коэффициенту распределения K , отношение подвижностей флюорофоров q пропорционально корню квадратному из молекулярной массы ПС (см. таблицу и рис. 1 и 2). Графики, приведенные на рисунках, свидетельствуют о том, что q является линейной функцией обратной величины плотности распределения сегментов в клубке. Это справедливо для флюорофоров с временем жизни 48 нс даже в области молекулярных масс, в которой закон распределения сегментов $M^{-0.5}$ не выполняется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuhrmann J., Wadle A., Krampitz G., Hennecke M. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. S. 1057.

Preferential Solvation and Self-Diffusion in Highly Diluted Polymer Solutions Investigated by Fluorescence Methods

© 1993 г. Jürgen Fuhrmann

Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Clausthal, P.O.B. 12 52,
D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Germany

Abstract – In highly diluted polystyrene-cyclohexane solutions under θ -conditions, the restriction of self-diffusion of a fluorescent probe was observed by means of excimer fluorescence. The evaluation of stationary fluorescence data was based on a model that makes it possible to distinguish between the thermodynamic phenomenon of preferential solvation and the dynamic diffusion process. The excimer formation process is diffusion-controlled, and the ratio of excimer to monomer fluorescence intensity ($I_{\text{exc}}/I_{\text{mon}}$) correlates with the concentration and mobility of the fluorophore in two phases: inside and outside the polymer coil. Two fluorophores were used to corroborate the behavior of the polymer-solvent system: ethyl-1-naphthoate (EN) and methyl-4-(1-pyrenyl)butyrate (MPB). In the selected system, preferential solvation increased the $I_{\text{exc}}/I_{\text{mon}}$ ratio, whereas the reduced mobility of the fluorophore inside the coil acted in the opposite manner. The model made possible to calculate the distribution coefficient K for the distribution of the fluorophore between the two phases and the ratio q of the mobilities of the fluorophore in the two phases. The values of K obtained indicate a strong preferential solvation of polystyrene by the fluorophore. The mobility ratio q depends on the molar mass of the polymer and thus reflects segmental density.