

УДК 541.64:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ 8-АНИЛИНОНАФТАЛИН-1-СУЛЬФОКИСЛОТЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ И НАБУХАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ¹

© 1998 г. Г. В. Ракова, К. С. Казанский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 28.07.97 г.
Принята в печать 29.10.97 г.

Исследована люминесценция магниевой соли 8-анилинонафталин-1-сульфокислоты как зонда в условиях трехмерной радикальной полимеризации метакрилатных макромономеров ПЭО в водной среде. Обнаружен рост интенсивности люминесценции в ходе гелеобразования, который обусловлен связыванием зонда с гидрофобными полифункциональными узлами разветвления, образующимися при полимеризации концевых метакрилатных групп макромономера. При взаимодействии 8-анилинонафталин-1-сульфокислоты с набухшим гидрогелем ПЭО интенсивность люминесценции также значительно выше, чем в растворах макромономера. Введение NaCl увеличивает свечение 8-анилинонафталин-1-сульфокислоты, возможно, в связи с уплотнением гидрофобных областей и увеличением энергии связывания ими зонда. Полученные данные согласуются с ухудшением термодинамического качества воды как растворителя при гелеобразовании в той же системе, обнаруженным ранее при исследовании набухания и упругости гидрогелей.

Использование люминесцентных зондов позволяет вскрыть ряд важных структурных и динамических особенностей полимерных растворов [1–3]. Одно из интересных и развивающихся направлений связано с использованием солей 8-анилинонафталин-1-сульфокислоты (АНС) в качестве зонда, интенсивность люминесценции $I_{\text{люм}}$ которого весьма чувствительна к структуре и концентрации гидрофобных областей, в частности в биологических системах – клетках, мембранах [4]. Возможности применения этого же зонда к водорастворимым синтетическим полимерам продемонстрированы в недавней работе [5].

Гидрофобность полимерных систем, обусловленная наличием в них собственно гидрофобных фрагментов, может быть усиlena их ассоциацией, изменением конформации макромолекул, микрофазовым разделением и другими факторами. Одной из перспективных областей применения гидрофобных зондов является исследование процессов гелеобразования в водной среде, поскольку формирование узлов сетки может существенно изменить локальный гидрофильно-гидрофобный баланс системы. Особенно интересна в этой связи трехмерная полимеризация макромономеров, приводящая к сетке, макромолекулярные поли-

функциональные узлы которой существенно отличны по природе от гидрофильных основных цепей.

В одной из таких систем, а именно при радикальной полимеризации метакрилатных макромономеров ПЭО в водных растворах было обнаружено заметное “ухудшение” термодинамического состояния при гелеобразовании: параметр взаимодействия χ возрастал с 0.425 до 0.461, что эквивалентно уменьшению почти вдвое второго вириального коэффициента системы [6]. В трактовке этого явления предполагалось, что значительный вклад в него вносят образующиеся гидрофобные полиметакрилатные цепи как узлы сетки. Цель настоящей работы – выяснение природы этих явлений с помощью АНС как люминесцентного зонда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогели получали радикальной полимеризацией смеси моно- и диметакрилатного макромономеров ПЭО ($M = 4000$), полученной путем прямого метакрилирования соответствующего ПЭГ, как описано в работах [6, 7]. Согласно данным спектрофотометрии при 210 нм, средняя функциональность используемого макромономера составляла 1.57 ± 0.02 . В предположении равной реакционной способности групп OH при функционализации это отвечает содержанию в

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08140).

полимеризуемой смеси 4, 34 и 62 мол. % исходного ПЭГ,mono- и диметакрилата соответственно.

Полимеризацию проводили в воде при 25°C под действием системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (по 0.2–0.3 г/л каждого). Концентрацию полимера в опытах $c_{\text{п}}$ варьировали от 0.06 до 0.19 г/мл, что соответствовало начальной концентрации метакрилатных групп 0.024–0.075 моль/л. Полимеризацию проводили непосредственно в кюветах флуориметра или в прямоугольных ячейках с набором перегородок и спейсеров, что позволяло получать образцы гидрогелей в форме пластин, удобной для параллельных наблюдений за динамикой набухания и $I_{\text{люм}}$. Характеристики гидрогелей измеряли или рассчитывали как описано в работах [6, 7].

Магниевую соль АНС (фирма "Fluka") использовали в качестве люминесцентного индикатора без дополнительной очистки. Его концентрация в опытах составляла около 2×10^{-5} моль/л.

Люминесценцию возбуждали линией 365 нм ртутной лампы СВД-120. Спектры люминесценции измеряли на спектрофлуориметре LS-100 (фирма PTI). Интенсивность свечения $I_{\text{люм}}$ (в отн. ед.) определяли в полосе 460 нм, выделяемой светофильтром. Для минимизации погрешностей, связанных с неоднородностью образца гидрогеля, измерения проводили при четырех положениях кюветы, отличающихся углом поворота вокруг вертикальной оси на 90°, и затем усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выяснения природы изменений в состоянии системы при переходе от раствора макромономеров к гидрогелю в работе проведены две серии опытов.

В первой из них наблюдали за величиной $I_{\text{люм}}$ непосредственно в ходе гелеобразования в ячейке прибора; полученные в этих опытах кинетические кривые представлены на рис. 1. Как видно, при низкой исходной величине $c_{\text{п}}$, когда по кинетическим причинам гелеобразование в выбранных условиях не происходит, $I_{\text{люм}}$ остается постоянной в течение всего времени измерений. При концентрации макромономера выше 0.1 г/мл после прохождения гель-точки (через 30–50 мин) интенсивность люминесценции резко возрастает, достигая предела через 1–2 суток.

Исходя из природы люминесценции АНС [4], можно полагать, что ее возгорание при гелеобразовании обусловлено увеличением локальной плотности гидрофобных групп $\text{C}=\text{O}$ и CH_3 . Количественный масштаб эффекта удобнее оценить, сопоставляя величины $I_{\text{люм}}$ в растворах линейных полимеров (ПЭГ и макромономера на его осно-

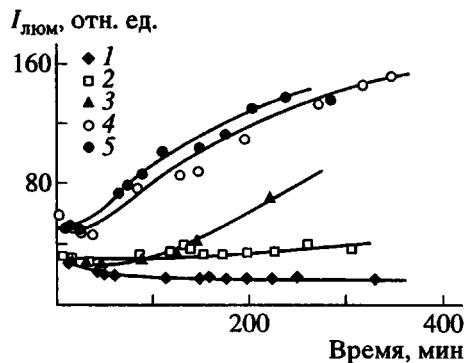


Рис. 1. Изменение интенсивности люминесценции АНС при радикальной полимеризации макромономера ПЭО в воде при 20°C и начальной концентрации полимера 0.06 (1), 0.096 (2), 0.102 (3), 0.178 (4) и 0.187 г/мл (5).

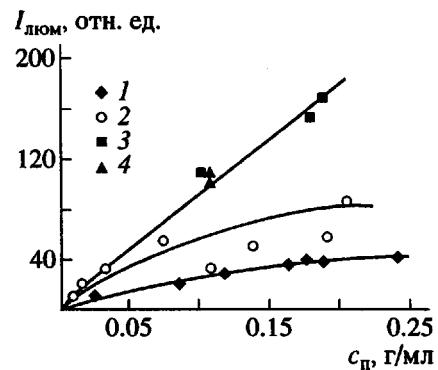


Рис. 2. Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции для растворов ПЭГ 4000 (1), макромономера ПЭО (2) и гидрогелей на его основе (3, 4). Данные для гидрогелей получены в опытах по гелеобразованию (3) или при взаимодействии АНС с гидрогелем в состоянии приготовления или при равновесном набухании (4).

ве), а также в среде набухших гидрогелей; эти данные представлены на рис. 2. Некоторый рост $I_{\text{люм}}$ при переходе от ПЭГ к макромономеру можно отнести на счет равновесной ассоциации гидрофобных концевых групп. Надо отметить, однако, что в водных растворах такая ассоциация весьма слаба. Она не проявляется, например, в вязкости макромономеров, которая практически не изменяется при функционализации ПЭГ, т.е. при переходе от ПЭГ к макромономеру [7].

Наиболее сильный рост $I_{\text{люм}}$ происходит при гелеобразовании, в ходе которого из концевых групп формируются цепи полиметакрилатной природы, выполняющие роль полифункциональных узлов сетки. В водной среде эти гидрофобные фрагменты должны находиться в состоянии,

Характеристики гидрогеля ПЭО в состоянии приготовления и при равновесном набухании

Состояние геля	Q , мл/мл	c_n , г/мл	ξ^* , Å
После синтеза	6.75	0.180	67(40)
При равновесии	12.2	0.107	82(62)

* Размеры ячеек (mesh size) химической сетки, полученные на основе размеров цепей ПЭО с учетом их состояния в сетке, согласно работам [10, 11], и сетки зацеплений (в скобках), оцененные из соотношения $\xi = a\phi^{-3/4}$ [12], где $\phi = 1/Q$ – объемная доля полимера в геле, а $a \approx 9.5$ Å [11] – размер сегмента цепи ПЭО.

близком к глобулярному, и их размеры в принципе могут быть оценены. Так, если среднюю длину полиметакрилатной цепи полимакромономера, базируясь на заслуживающих доверия литературных данных (40–70 для ПС [8] и 8–20 для ПТГФ [9] со стирильными концевыми группами), принять равной 20, то при мольном объеме звеньев около 60 мл/г и набухании около 2 мл/мл эти узлы сетки должны быть порядка 20 Å в диаметре, а их количество в 1 мл геля в изученном интервале c_n должно составлять $(1-2) \times 10^{18}$.

Если, как и в случае биологических мембран [4], проникновение зонда внутрь плотной, хотя и набухшей полиметакрилатной глобулы считать маловероятным, то эффект возгорания люминесценции скорее всего обусловлен связыванием зонда внешней поверхностью глобул. Концентрация зонда в опытах $\sim 2 \times 10^{-5}$ моль/л, и, как легко убедиться, поверхности гидрофобных узлов более чем достаточно для полной сорбции зонда. Действительно, заполнение поверхности составило бы $(0.4-1.3) \times 10^{11}$ см⁻² при размере молекулы зонда, близком к 10 Å. В таком случае монотонный рост $I_{\text{люм}}$ при увеличении c_n может быть обус-

ловлен только слабым обратимым связыванием малой доли зондов с гидрофобными узлами сетки, так что кинетические кривые на рис. 1 отражают накопление этих узлов в ходе полимеризации макромономеров. Было бы интересно сопоставить приведенные данные с динамикой роста плотности сетки, оцениваемой из набухания и модуля упругости гидрогелей [6], однако такое количественное сопоставление пока вряд ли возможно.

Вторая группа экспериментов состояла в наблюдении за изменением $I_{\text{люм}}$ в ходе набухания гидрогелей в водном растворе АНС или при взаимодействии зонда с предварительно набухшим до равновесия гидрогелем. Характеристики используемого в данной серии опытов образца гидрогеля – объемная степень набухания Q , концентрация полимера c_n и размеры ячеек сетки ξ (mesh size [10]) – даны в таблице для состояния приготовления и для равновесно набухшего геля. На рис. 3 приведены данные по динамике $I_{\text{люм}}$ при взаимодействии зонда с гелем в этих двух состояниях.

Если гель предварительно набухает до равновесия, а затем приводится в контакт с раствором АНС, то дело сводится к диффузии зонда внутрь образца геля, поскольку в используемых концентрациях зонд не может изменить его состояния. В этом опыте (рис. 3, кривая 1) действительно наблюдается монотонное нарастание интенсивности люминесценции, приводящее через ~ 30 ч к высокой и почти независимой от времени $I_{\text{люм}} = 141 \pm 3$. В начальной стадии опыта образец оптически резко неоднороден и в нем “светится” лишь граничащий с раствором слой, толщина которого нарастает во времени; стрелками на рисунке указано время исчезновения этой неоднородности. В связи с возможной неопределенностью в геометрии измерений $I_{\text{люм}}$ или по каким-то иным причинам после достижения плато через 200–300 ч от начала эксперимента интенсивность падает до 103 ± 1 , причем такое предельное значение оказывается лежащим близко к кривой 3 на рис. 2, отвечающей гелям в конце гелеобразования. На кривую 3 попадает конечная величина $I_{\text{люм}}$ в опыте по набуханию геля в растворе АНС (рис. 3, кривая 2). В связи с этим разумно предположить, что концентрационная зависимость $I_{\text{люм}}$ для гидрогелей на рис. 2 относится к равновесному распределению АНС между раствором и центрами связывания в геле.

Возможность наблюдения за кинетикой диффузии зонда в гелях (рис. 3) представляет самостоятельный интерес. В случае равновесно набухшего образца (кривая 1) начальное нарастание $I_{\text{люм}}$ удовлетворительно описывается обычным уравнением для диффузии через плоскую границу с характерным временем около 200 мин; при

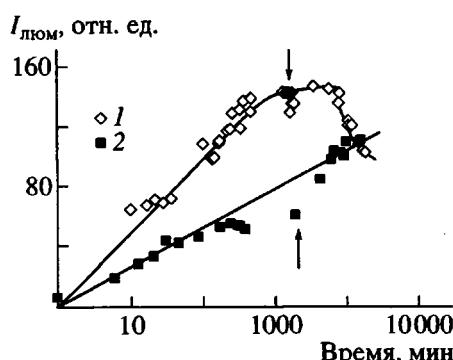


Рис. 3. Динамика $I_{\text{люм}}$ в опытах по взаимодействию АНС с гидрогелем в равновесно набухшем состоянии (1) или в состоянии приготовления (2). Пояснения в тексте.

толщине образца 0.45 см это время соответствует коэффициенту диффузии $D \approx 1.2 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Как известно [10, 12], движение любых частиц через набухшую сетку замедляется, причем величина торможения D/D_0 (D_0 – коэффициент диффузии зонда в растворителе) определяется соотношением размеров частицы и ячейки сетки. Комментировать полученную величину D , однако, затруднительно из-за отсутствия каких-либо сведений о D_0 для АНС в воде. Если воспользоваться оценками характерных размеров сетки (таблица), то очевидно, что диаметр ячеек химической сетки, эквивалентный размеру межзловых цепей, существенно превышает размер молекулы зонда (не выше 10 Å), и торможение вряд ли может быть значительным. Этот вывод не изменится, если предположить, что при используемых высоких c_n сопротивление гидрогеля движению зонда в основном определяется несколько более плотной сеткой зацеплений (таблица).

Тем не менее обращает на себя внимание значительное различие в начальных наклонах кривых 1 и 2, характеризующих динамику диффузии зонда внутрь образцов геля с разной степенью набухания. Можно предположить, что в случае геля в состоянии получения проникновение зонда внутрь геля конкурирует с его набуханием, т.е. с кооперативной диффузией цепей сетки в растворитель и соответственно со снижением концентрации полимера в геле. Поскольку характерное время набухания образца геля такой же геометрии, полученное в параллельном опыте, составляет около 1200 мин, ясно, что именно набухание является в этом случае лимитирующей стадией. “Динамический” аспект взаимодействия зонда с гелем, несомненно, заслуживает более детального анализа.

Гидрогели ПЭО, как известно [13], – типичные нейтральные сетки, отличающиеся от заряженных тем, что их набухание в весьма малой степени зависит от ионного состава окружающего раствора. Однако представляло интерес выяснить, как выглядит эта ситуация на молекулярном уровне при зондировании сетки с помощью АНС.

На рис. 4 показано влияние NaCl на $I_{\text{люм}}$ в растворе макромономера, а также в условиях гелеобразования. Как видно, опять-таки имеет место характерный скачок интенсивности при переходе к сплошному ПЭО, причем наличие соли в системе резко усиливает свечение как исходного, так и конечного состояний. Как можно полагать, это обусловлено “уплотнением” гидрофобных областей и увеличением энергии их взаимодействия с зондом под действием электролита. Изменением конформации цепей сетки и состояния самого зонда под влиянием соли в этих опытах скорее всего можно пренебречь.

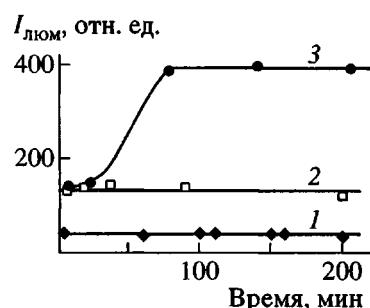


Рис. 4. Влияние NaCl ($c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ моль/л}$) на люминесценцию АНС: 1 – раствор инициаторов без NaCl; 2, 3 – раствор макромономера ($c_n = 0.125 \text{ г/мл}$) с добавкой NaCl без инициаторов (2) и в условиях полимеризации (3).

Более сильных эффектов следует ожидать при введении K_2SO_4 , который снижает качество воды как растворителя по отношению к ПЭО вплоть до θ -точки [14], что находит отражение и в набухании гидрогелей [13]. Как показывают предварительные опыты, наблюдаемые эффекты действительно более значительны, чем в случае NaCl. Картина здесь, однако, осложнена влиянием соли как на узлы, так и на цепи сетки, поэтому трактовка приведенных данных потребует новых экспериментов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Р.А. Громовой и Е.В. Ануфриевой (Институт высокомолекулярных соединений РАН) за измерения люминесценции и обсуждение настоящей работы от ее постановки до конечных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриева Е.В., Krakovjak M.G. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
2. Anufrieva E.V., Birstein T.M., Nekrasova T.N., Ptitsyn O.B., Sheveleva T.V. // J. Polym. Sci. C. 1968. № 16. P. 3519.
3. Ануфриева Е.В., Krakovjak M.G., Громова Р.А., Лущик В.Б., Ананьев Т.Д., Шевелева Т.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 4. С. 895.
4. Владимиров Ю.А., Добрецов Г.Е. Флюоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. М.: Наука, 1980.
5. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В., Krakovjak M.G. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 449.
6. Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 816.
7. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
8. Tsukahara Y., Mizuno K., Segawa A., Yamashita Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1546.

9. Asami R., Nakaki M., Kyuda K., Asakura E. // Polym. J. 1983. V. 15. № 2. P. 139.
10. Peppas N.A., Lustig S.R. // Hydrogels in Medicine and Pharmacy / Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: CRC Press, 1986. V. 1. Ch. 3.
11. Beech D.R., Booth C. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 3. P. 575.
12. De Gennes P.-G. Scaling Concept in Polymer Physics. Ithaca; London: Cornell Univ. Press, 1979. Ch. 3.
13. Казанский К.С., Архипович Г.Н., Афанасьев М.В., Дубровский С.А., Кузнецова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 850.
14. Boucher E.A., Hines P.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2241.

Luminescence of 8-Anilino-1-Naphthalenesulfonic Acid During the Formation and Swelling of Poly(ethylene oxide) Hydrogels

G. V. Rakova and K. S. Kazanskii

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—Luminescence of 8-anilino-1-naphthalenesulfonic acid magnesium salt, as a hydrophobic probe, was investigated under the conditions of three-dimensional radical polymerization of methacrylic macromonomers of poly(ethylene oxide) in an aqueous medium. The luminescence intensity rises in the course of gel formation, which is caused by binding of the probe to hydrophobic polyfunctional branching nodes formed upon the polymerization of terminal methacrylic groups of the macromonomer. Interaction of 8-aniline-1-naphthalenesulfonic acid with a swelled PEO hydrogel also leads to a growth of the luminescence intensity as compared to that in the solution of macromonomers. Addition of NaCl enhances the emission of 8-anilino-1-naphthalenesulfonic acid, probably, due to densification of hydrophobic regions and increase in the energy of probe binding in these regions. The data obtained are consistent with a notion of poor thermodynamic quality of water as a solvent for the gel formation in this system, revealed in the earlier investigation of the swelling behavior and elasticity of hydrogels.