

聚醚砒激基缔合物的荧光光谱研究*

吴忠文 张丽芳 马荣久

(吉林大学化学系, 长春)

摘 要

本文研究了芳环在主链上的刚性高分子聚醚砒在二氯甲烷溶液中的荧光光谱。结果表明在适当的浓度下它也能形成分子间激基缔合物。

关键词 聚醚砒、激基缔合物、荧光

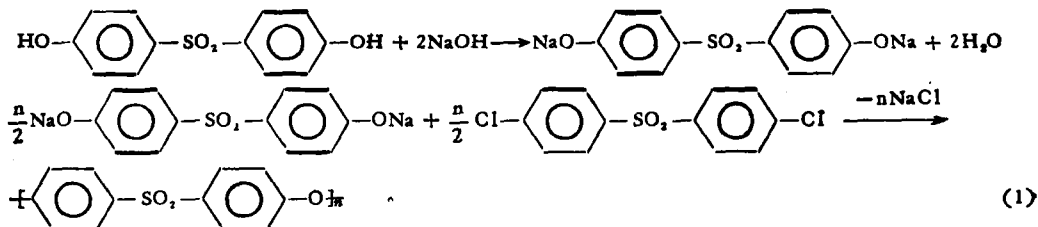
溶液中有机的激基缔合物的荧光光谱最早是在50年代由 Förster 等人^[1]发现的。而高分子溶液中的激基缔合物的研究则是在60年代由平井等人^[2,3]从研究聚苯乙烯的激基缔合物开始的。之后,许多人开展了大量的研究工作^[4-8]。但研究的对象则主要是侧链含芳环的高分子,如乙烯萘和丙烯酸甲酯的共聚物^[9], 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯-丙烯酸甲酯的共聚物^[10], 聚萘烯^[11]等等。其中多数是柔性链高分子。像聚萘烯这样刚性链的高分子研究的还不很多。70年代后期以来, Norman^[12]、钱人元等人^[13]进而研究了主链含芳环的高分子的这一规律。结果表明:这类高分子在一定溶液中也能形成相应的激基缔合物,只是形成的机理与前者不同。不过他们所研究过的对象如聚对苯二甲酸乙二酯、聚2,6萘二甲酸乙二酯等的主链中,除相应的芳环外还都含有部分柔性的脂肪族碳链。

本文以这类高分子材料的聚醚砒 (Polyethersulphone 简称为 PES) 为对象,研究了其激基缔合物形成的规律。结果表明:这类高聚物在一定条件下也能形成相应的激基缔合物。

实 验 部 分

1. 样品的制备与表征

实验所用样品聚醚砒是本实验室合成的。其反应及结构如下:



精制后的样品 ¹³C 的 NMR 的氢全去偶谱的测定结果如图 1 所示。谱中只有四类化

* 中国科学院基金资助课题;本刊于1986年8月23日收到。

学位移不同的碳原子这一事实表明, 产物的分子链中只有如结构式 (I) 所示的单一线性结构。

2. 仪器及测试条件

荧光的测量使用了美国 SPEX 公司的 SPEX Fluorolog 1902 型荧光分光光度计。其激发源为 450 瓦氙弧灯。激发和发射两个单色计都是双单色计。仪器由一台 SCAMP 微机控制操作和进行数据处理。

测量中激发单色计的狭缝采用 2.5nm, 带通为 10nm, 激发波长为 280nm。发射单色计狭缝为 1.25nm, 带通为 5nm。

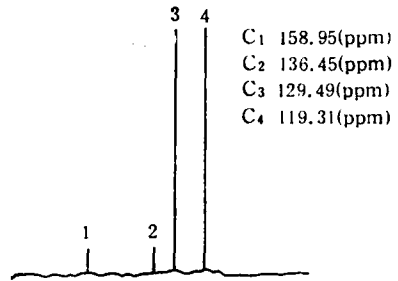


图 1 样品的 ^{13}C 全去偶 NMR 谱

结果与讨论

1. 聚醚砜在二氯甲烷中的荧光光谱

经过预备试验的筛选, 我们在几种溶剂中选择了二氯甲烷作为研究聚醚砜荧光光谱的溶剂。不同浓度聚醚砜的二氯甲烷溶液的荧光光谱的直接测定结果如图 2 所示。其中极稀浓度的谱 ($4.4 \times 10^{-4}\text{M}$ 单体) 只在 $\lambda_{311\text{nm}}$ 处有一个单分子 (Monomer) 荧光峰。而高浓度的 ($2.7 \times 10^{-2}\text{M}$) 则除了在 $\lambda_{311\text{nm}}$ 处的单分子荧光峰之外, 在长波长方向的 $\lambda_{358\text{nm}}$ 处又出现一个异常荧光峰。这表明体系中已有激基缔合物 (Excimer) 形成。按着 Förster 的观点, 这时单分子荧光峰的强度会出现浓度淬灭现象。由图 2 可以清楚地看到在 $\lambda_{311\text{nm}}$ 处的单分子荧光峰强度明显地随着浓度的增加而下降。

不同浓度的荧光光谱在 $\lambda_{311\text{nm}}$ 的单分子荧光峰处归一化, 则可以得到如图 3 所示的结果。这里不同浓度的荧光光谱在长波长方向不相重合, 且其强度随浓度的增加明显增加的事实同样表明体系中有激基缔合物形成。用浓溶液的归一化谱与稀溶液的归一化谱 (此浓度条件下溶液中无激基缔合物形成) 相减, 则可以得到如图 3 中谱 6 所示的激基缔合物荧光谱带。其特征是谱带的峰值 ($\lambda_{358\text{nm}}$) 比单分子的峰值 ($\lambda_{311\text{nm}}$) 明显向长波长移动, 而且无结构。这与一般高分子激基缔合物的规律是一致的。

将上述不同浓度的荧光光谱得到的激基缔合物荧光强度 I_E 与单分子荧光强度 I_M 的比值 I_E/I_M 对浓度作图得到了如图 4 所示的线性关系。根据激基缔合物形成的一般机理可以认为此时体系中所形成的是分子间的激基缔合物。因为像聚醚砜这种生色团在主链上的刚性高分子, 既不会有相邻侧基生色基团形成分子内激基缔合物, 也不易在一般条件下分子链自行卷曲使主链上的远隔生色基团形成分子内激基缔合物。但只要浓度达到一

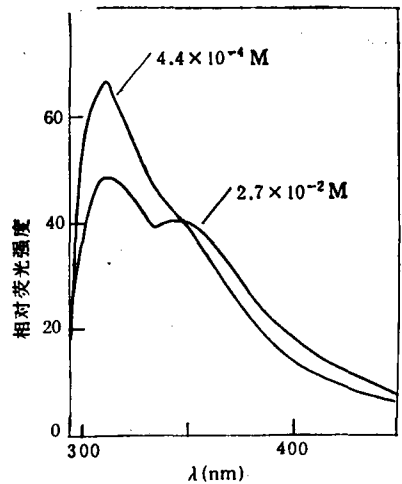


图 2 聚醚砜在二氯甲烷溶液中的荧光光谱

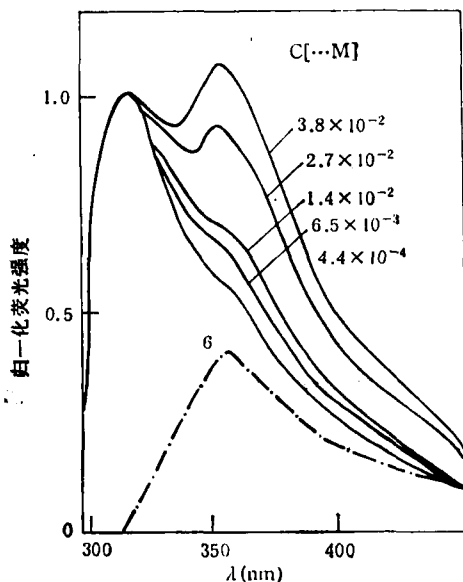
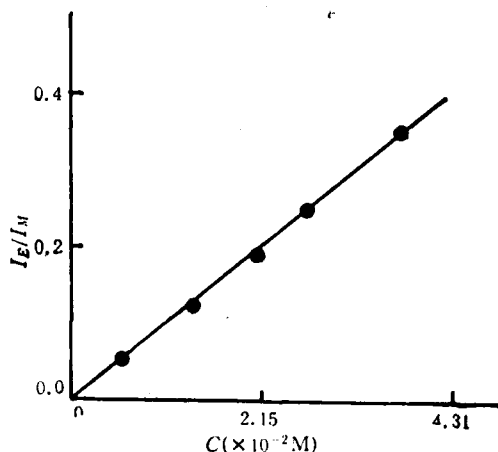


图3 不同浓度样品的归一化荧光光谱

图4 I_E/I_M 与浓度的关系

定限度,使溶液中的分子间足够接近,则不同分子链中的苯环平行靠近形成分子间的激基缔合物则完全是可能的。

2. 关于这类刚性高分子在溶液中形成激基缔合物的机理的初步探讨

众所周知,高分子溶液中的激基缔合物是由分子链中所含的平面生色团的平行靠近形成的。而要使分子链中的两个生色基团实现这种平行靠近,显然与分子链在溶液中的构象直接相关。如前面的结构式(1)所示,聚醚砜的分子链,是由苯环经醚键和砜基交替连结形成的。由于分子链中完全不含一般高分子链中所常见的脂肪族柔性碳链,所以属于比较僵直的刚性链。这一点反映在物性上是其耐温等级高,抗蠕变性能好,熔融粘度大等。这是耐高温工程塑料的共同特点。它与通常的柔性链高分子不同,即使在溶液中分子链也是难于卷曲的僵直状态。因此在一般情况下它不能形成分子内的激基缔合物(不论是近邻的还是远隔的)。这与上述的聚醚砜在稀溶液($4.4 \times 10^{-4} M$)中的荧光光谱只有单分子谱带的事实是一致的。

但当溶液中聚合物浓度增加时,溶解的高分子链之间的距离缩短,出现了不同分子链中的生色基团(即苯环)相互平行靠近的机会,从而形成了分子间激基缔合物。这一点正如图2.3.4的结果所表明,不论从单分子荧光峰出现浓度淬灭的规律,还是 I_E/I_M 的比值在一定范围内与浓度成比例的事实来讲,都是与前人所研究过的其他主链含生色基团的高分子形成分子间激基缔合物的机理和规律是一致的。

参 考 文 献

- [1] Förster, Th. Z., *Phys. Chem.* 1954, 1, 275.
- [2] Hirayama, F. J., *Chem. Phys.*, 1965, 42, 3163.
- [3] Martin, T., *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 886.
- [4] Fox, R. B., Price, T. R., Cozzens R. F. and McDonald, J. R., *J. Chem. Phys.*, 1972, 57, 534.

- [5] Guillet, J. E. and Somersall, A. C., *Macromolecules* 1972, 5, 410.
[6] David, C., Lempereur, M. and Geuskeus, *Europ. Polym. J.*, 1972, 8, 417.
[7] Frank, C. W., *J. Chem. Phys.*, 1974, 51.
[8] Chigginio, K. P., Wright, R. D. and Phillips, D., *J. Polym. Sci. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 1499.
[9] Anderson, R. A., Reid, R. F. Soutar, I., *Europ. Polym. J.* 1979, 15, 925.
[10] David, C., Lempereur, M. and Geuskens, G., *Europ. Polym. J.* 1973, 9, 1315.
[11] David, C., Baeyens-Volant D. and Piens, M., *Europ. Polym. J.* 1980, 16, 413.
[12] Norman, S. Allan., *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 523.
[13] 金焘高、钱人元, *中国科学*, 1981, 2, 133.

STUDIES ON EXCIMER FORMATION OF POLYETHERSULPHONE IN CH_2Cl_2 SOLUTION BY FLUORESCENCE SPECTRA

WU Zhongwen, ZHANG Lifang and MA Rongjiu

(Jilin University, Changchun)

ABSTRACT

In termolecular excimer formation of polyethersulphone (PES) with rigid chain in CH_2Cl_2 was studied in detail by fluorescence emission spectra. The mechanism of intermolecular excimer formation was also discussed. The results obtained are:

1. The intramolecular excimer of PES in CH_2Cl_2 can not be formed in normal case because it is rigid chain polymer with aromatic ring on its main chain.
2. In very dilute CH_2Cl_2 solution of PES (below 4.4×10^{-4} M), both of the intermolecular and intramolecular excimers can not be formed.
3. The intermolecular excimer of PES in CH_2Cl_2 can be formed when its concentration reach more than 4.4×10^{-4} M.

Key words Polyethersulphone, Excimer, Fluorescence