

· 研究简报 ·

利用荧光探针研究聚甲基丙烯酰胺 溶液中的疏水微区^{*}

沈燕清 汪鹏飞 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京, 100101)

关键词 荧光探针、疏水微区、聚甲基丙烯酰胺

微多相体系研究近年来受到广泛的注意, 它不仅是由于长期来已经发现: 不同结构的微多相体系如胶束、乳液及囊泡等能有效地促进某些反应的进行^[1], 特别是发现该体系能改变光诱导电子转移反应过程中中间产物所处的环境, 使电荷分离后的产物不易发生逆向的正负离子重合反应^[2,3], 从而大大提高光诱导电子转移反应的效率。

水溶性高分子可通过改变结构而使之在水溶液中出现疏水微区 (Hydrophobic Microdomain)。如单体结构的微小变化常常可引起巨大的性质改变, 例如聚甲基丙烯酸和聚丙烯酸二者仅有一甲基的差别, 但前者在水溶液中可形成微多相体系而后者则成为均相的水溶液, 对于这二种高分子化合物, Delaire 等^[4]曾进行过详细的研究, 提出了一系列有力的证据, 并发现聚甲基丙烯酸强烈的疏水相互作用, 所形成的微区能有效地使光诱导电子转移反应产物实现隔离, 促进了电荷分离。本工作是对另外二种常见的水溶性高分子——聚甲基丙烯酰胺和聚丙烯酰胺水溶液的物化行为进行了初步研究, 得到了一些有趣的结果。

两种高聚物均由本实验室以溶液聚合法制得。用过硫酸钾为引发剂加少量异丙醇, 在 75℃ 下反应 2 小时, 以甲醇沉淀析出, 多次重沉淀后干燥而成。分子量测定采用粘度 (一点) 法, 其 K_m 和 α 值分别为: 聚丙烯酰胺^[5], $K_m = 6.31 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.80$, 温度为 25℃, 聚甲基丙烯酰胺^[6], $K_m = 2.1 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.76$, 温度为 30℃, 所测分子量为: 聚丙烯酰胺 $M = 1.28 \times 10^5$, 聚甲基丙烯酰胺 $M = 3.48 \times 10^5$ 。

实验中以苾 (Aldrich) 为荧光探针, 所有的吸收光谱 (透过率) 及荧光光谱均在 Hitachi 330 型紫外 - 可见吸收光谱仪及 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上测得; pH 值测定采用了 PHS-2 型酸度计。

图 1 中列出了含有饱和苾的聚甲基丙烯酰胺 (PMAAm) 和聚丙烯酰胺 (PAAm) 水溶液的荧光光谱 (高聚物浓度为 10g/l), 为防止溶液中有微细苾晶粒残留, 溶液经 0.2μm Millipore 过滤器过滤。图 1 中可见: 在相同的光谱记录条件下, PMAAm 溶液有着比 PAAm 强得多的荧光发射, 表明在 PMAAm 水溶液中苾得到增溶 (Solubilization), 因而有较大的苾的含量, 而在 PAAm 溶液中测得的仅是较稀的苾水溶液的荧光。

^{*} 1993 年 3 月 16 日收到; 国家自然科学基金资助项目

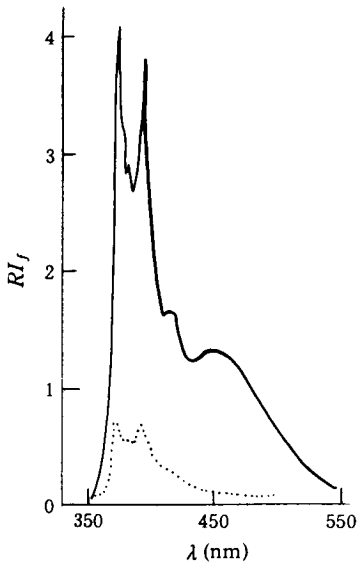


Fig.1 The fluorescence spectra of pyrene in water solution of PMAAm and PAAm
PMAAm —, PAAm·····

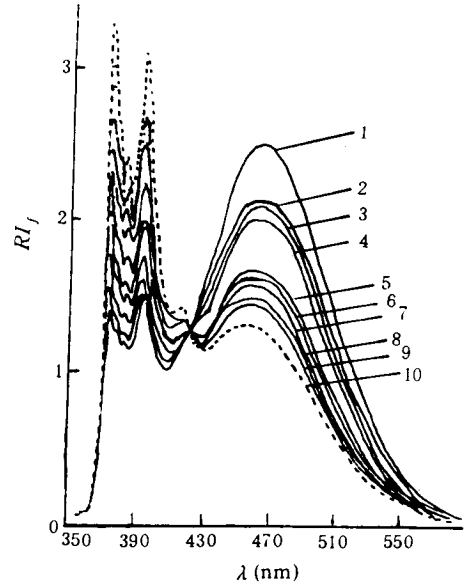


Fig.2 The fluorescence spectra of pyrene in water solution of PMAAm in different pH values after adding HAc

pH values: 1—8.2, 2—3.3, 3—3.1, 4—3.0,
5—2.92, 6—2.86, 7—2.8, 8—2.79, 9—2.75,
10—2.7

从光谱中还可看到: PMAAm 溶液中在 450—460nm 处还存在芘的激基缔合物 (Excimer) 发光, 而在 PAAm 中却不能观察到此。众所周知: 在溶液中 Excimer 的形成应有一定的浓度要求, 或因芘能富集于溶液中的疏水微区^[7], 因而此时也能观察到 Excimer 的存在。在 PMAAm 水溶液中芘 Excimer 之出现说明它和 PAAm 溶液在性质上确有不同。其原因即是芘在增溶区富集所致。除上述的含芘溶液荧光光谱的特征表明 PMAAm 水溶液中可能存在疏水微区外, 用肉眼观察 PMAAm 和 PAAm 两溶液的混浊度也可对 PMAAm 水溶液中存在疏水微区提供证据, 即 PMAAm 水溶液有较强的浊度而 PAAm 则是透明的。为进一步证实 PMAAm 水溶液中存在疏水微区, 我们分别在含芘 PMAAm 水溶液中加入不同量的乙酸或盐酸, 并监测在不同 pH 条件下体系荧光强度的变化, 得到如图 2、3 的结果, 从图 2 中可以看出随溶液中乙酸含量的增大, 芘激基缔合物发光逐渐减少, 芘荧光逐渐增大, 并明显地在 420nm 处有一等发光点, 表明体系中含芘量并未因乙酸的加入而发生变化。但十分有趣的是当在 PMAAm 体系中加入盐酸后其荧光光谱的变化和加乙酸的体系有很大的不同 (图 3)。在盐酸加入的开始阶段, 同样可看到 Excimer 发光减少并伴随着单体芘荧光的稍稍增大, 但随盐酸浓度的逐步增大, 可以看到, 不仅 Excimer 荧光逐渐减少, 而且芘单体发光也逐渐减少。在荧光光谱中就观察不到如图 2 中所存在等发光点, 说明此时溶液中芘单体的浓度已不保持恒定而是在不断减少中, 表明盐酸的引入使 PMAAm 溶液中疏水微区发生破坏,

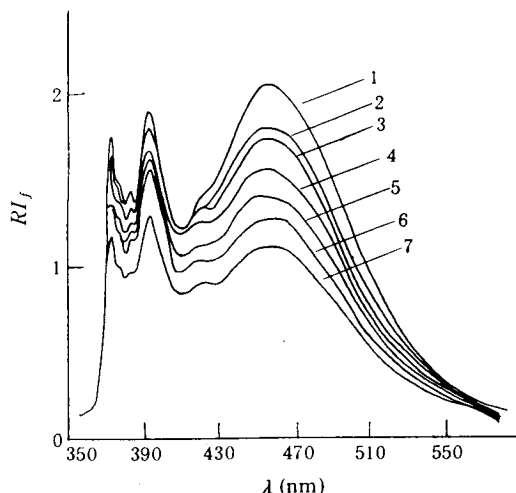


Fig.3 The fluorescence spectra of pyrene in water solution of PMAAm in different pH values after adding HCl

pH values: 1—8.2, 2—8.0, 3—7.8, 4—7.1, 5—6.7, 6—6.6, 7—6.5

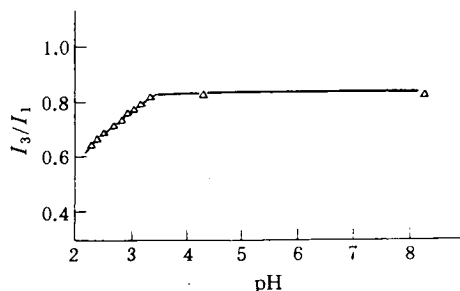
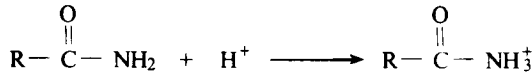


Fig.4 The change of I_3/I_1 of pyrene in water solution of PMAAm with pH value after adding HAc

使芘的增溶程度降低而析出。乙酸和盐酸的加入对含芘 PMAAm 水溶液荧光光谱的不同影响和两种酸的不同强度有关。酰胺基的弱碱性使之不易和弱酸——乙酸相作用，相反可以和盐酸成盐。此外，乙酸分子虽然有溶于水中的能力，但由于存在着碳氢短链，因此它可能进入疏水微区，使微区扩张，起到破坏 Excimer 的作用，使 Excimer 发光减少，增大芘单体发光。正是因为它不能和酰胺基作用形成阳离子，因而就不能通过静电排斥破坏微区，导致芘的流失，使芘的含量在体系中保持恒定。与此同时，我们还注意到在乙酸加入使芘单体荧光不断增大时，芘荧光光谱中代表环境极性大小的 I_3/I_1 值^[8] (I_3 、 I_1 分别为在波长 382nm、372nm 处的荧光强度) 不断减小，表明随乙酸的加入溶液中疏水微区之极性确是在不断增大，使 I_3/I_1 值从 0.85 降到 0.66，按文献[8]记载在不同极性的溶剂中 I_3/I_1 有如下数据：环己烷为 1.72，乙醇为 0.87，乙酸为 0.72，水为 0.55。从图 4 中可见在未加乙酸前体系之 I_3/I_1 值为 0.85 相当于乙醇的极性。这表明 PMAAm 所形成之疏水微区在结构上并不完整，因而表现有一定的极性。在加入乙酸后 I_3/I_1 值降到 0.66，达到比乙酸应有的 0.72 更低的程度，这显然是因乙酸分子的进入使微区结构变得更加松散有关。

在含芘 PMAAm 水溶液中加入盐酸，其情况和加入乙酸完全不同。图 5 中列出了 PMAAm 体系加入盐酸后溶液浊度的变化。可以看出体系的相对透光率在溶液 pH 值开始减小时略有减小，但当 pH 值减小到一定程度时透光率迅速增大成为透明溶液，这是因盐酸刚加入时，疏水微区会因酸的作用发生絮凝，导致浊度略有增加，但当 pH 值降低到一定程度时，酰胺基和 H^+ 作用成盐，如下式：



PMAAm 高分子线团会因静电排斥而使链伸展开来，导致疏水微区破坏。

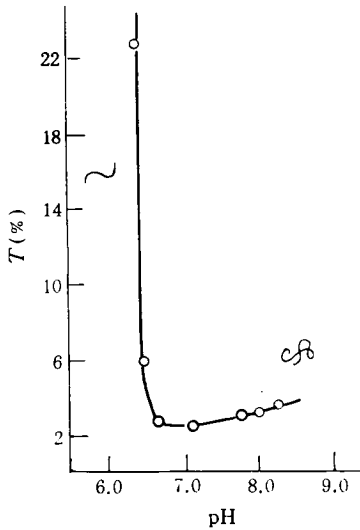


Fig.5 The change of transmittancy of water solution of PMAAm after adding HCl

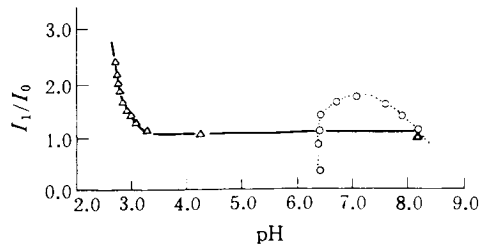


Fig.6 The change of I_1/I_0 of pyrene in water solution of PMAAm in different pH values after adding HAc (Δ) and HCl ($\circ$)

将荧光光谱中芘单体的起始荧光强度 I_0 (372nm) 与加有 不同酸后，在 不同 pH 值时测得的荧光强度 I_1 的比值 (I_1/I_0) 与 pH 值作图 (图 6) 可清晰地看出二者之差别。在加乙酸的体系中，随 pH 不断降低， I_1 值不断升高，相反在加盐酸体系中，则随着 pH 值不断降低， I_1 值在开始阶段上升，但不久即迅速下降，上升部分应为盐酸作用使疏水微区局部破坏，引起 Excimer 形成条件恶化，使 Excimer 发光减小。单体荧光略有增大，但当 pH 值继续减小，酰胺基因离子化而相互排斥使链得以伸展，芘的增溶破坏，于是使 I_1 荧光强度骤减。从上面的讨论中可见：PMAAm 在水溶液中确实存在着疏水微区，相反无 α - 甲基的 PAAm 则无此特性。进一步工作正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Atik, S. S., Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5868
- [2] Kurimura, Y., Nagashima, M., Takato, K., Tuchida, E., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 2432
- [3] Kanko, M., Yamada, A., *A. Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 55, 1
- [4] Sanquer-Barrie, M., Delarie, J. A., *New J. Chem.*, **1992**, 16 (7), 801
- [5] Scholtan, W., *Makromol. Chem.*, **1954**, 14, 169
- [6] Molynonx, P., "Water-soluble synthetic Polymers Properties and Behavior" CRC Press, Boca Raton, Florida, **1983**, 1, p.104
- [7] 姜永才、叶建平、吴世康, 化学学报, **1992**, 50, 1080
- [8] Dong, D. C., Winnik, M. A., *Photochem. Photobiol.*, **1982**, 35, 17

A STUDY ON THE HYDROPHOBIC MICRODOMAIN IN SOLUTION OF POLYMETHYLACRYLAMIDE USING FLUORESCENCE PROBE

SHEN Yanqing, WANG Pengfei, WU Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100101)

ABSTRACT

The chain conformation of polymethylacrylamide (PMAAm) in water solution was studied using fluorescence probe. Results show that the change of pH values has an influence on the conformation of PMAAm. In the presence of strong acid (HCl) the hydrophobic microdomain of PMAAm is damaged due to the extension of molecular chain.

Key words Fluorescence probe, Hydrophobic microdomain, Polymethylacrylamide