

· 研究简报 ·

聚酯聚醚嵌段共聚物与1,4-二𠔁唑环丁烷在激发态及基态的相互作用*

白凤莲 王身国

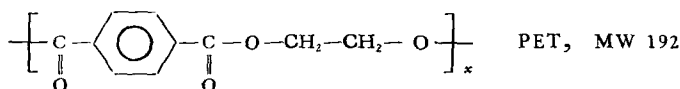
(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 混合聚醚聚酯嵌段共聚物、1,4-二𠔁唑环丁烷、激基复合物、荧光光谱

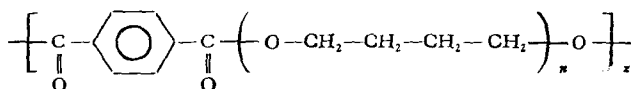
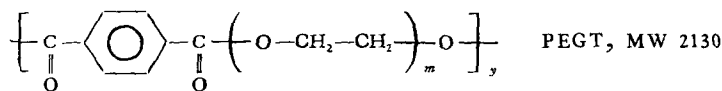
聚酯聚醚嵌段共聚物具有十分良好的物理和机械性能,能加工成橡胶、纤维、塑料胶粘剂等,近年来也有作为医用高分子材料的报道^[1]。所以对聚酯聚醚嵌段共聚物的研究十分活跃。然而,有关其光物理性质的研究^[2]还很少见。本文报道了混合聚醚-聚酯嵌段共聚物(MPEE)与反式1,4-二𠔁唑环丁烷(1,4-DCC)在激发态和基态下的相互络合作用。结果表明,MPEE可以猝灭1,4-DCC的荧光,同时形成激基复合物。在分散了1,4-DCC的MPEE膜中,既可观察到1,4-DCC的单分子荧光光谱带,又可以观察到它们所形成的激基复合物谱带。因此,1,4-DCC可以作为一种荧光探针分子,通过荧光技术来研究MPEE的结构、形态等性质。

反式1,4-二𠔁唑环丁烷^[3]按文献[3]的方法合成与纯化,并用元素分析,NMR及熔点测定来表征。MPEE按文献[1]聚合与纯化。分子结构式:

硬链段



软链段



PTMGT, MW 2330

硬链段:软链段=78:22 (mol)

PEGT/PTMGT = 40/60;

特性粘数: $[\eta] = 1.26$ 。

对苯二甲酸二甲酯为上海试剂一厂生产的色谱纯试剂。对苯二甲酸二乙二醇酯(EGP)

* 1990年6月11日收到;本工作得到中国科学院高分子物理联合开放实验室资助。

北京化工研究院生产,经重结晶纯化。

溶剂三氯甲烷,无水甲醇等为北京化工厂生产的分析纯试剂。

仪器: 稳态荧光用日本日立公司出品的 MPF-4 型荧光光谱仪测定。荧光寿命用日本 Horiba 公司出品的 NAES-1100 毫微秒荧光光谱仪测定。

实验步骤: 1,4-DCC 三氯甲烷溶液在配制和保存过程中要防止光照,以防有光化学反应发生。溶液配好后立即测定。

MPEE 用三氯甲烷溶解,配成 8% (重量/体积)的溶液。用此溶液滴在石英片上,溶剂在室温下(20—25℃)自然挥发(一星期)成膜。用 1,4-DCC 甲醇溶液 ($\sim 10^{-3}$ mol/L) 浸泡 MPEE 膜约半小时,取出后让溶剂自然挥发(一星期),即制成分散有 1,4-DCC 的 MPEE 膜。

首先研究了对苯二甲酸二甲酯(DMTP)对 1,4-DCC 荧光的猝灭作用。因为在 MPEE 中,分子链含有对苯二甲酸乙二醇酯生色团,因此通常可用 DMTP 作为其硬链段的模型化合物。在 1,4-DCC 的三氯甲烷溶液 (5×10^{-5} mol/L) 中,加入 DMTP 后,1,4-

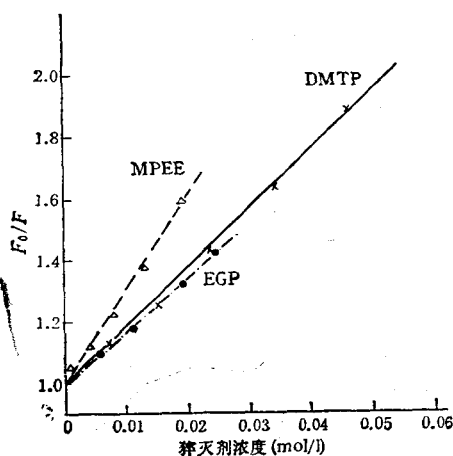


图1 1,4-DCC 的 F_0/F 对 DMTP (MPEE 及 EGP) 的浓度作图

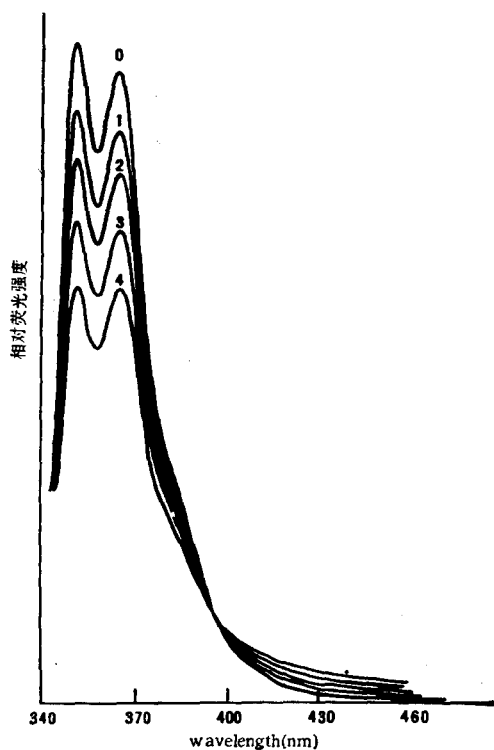


图2 含有不同量 MPEE 的 1,4-DCC 三氯甲烷溶液的荧光发射光谱,激发波长 340 nm.
MPEE 浓度: $\times 10^{-3}$ (mol/l), 0; 0.1; 4.0; 2.7; 3.1; 2.8; 4.1; 8.9.

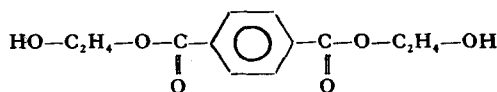
DCC 的荧光被猝灭,同时在长波区出现一个宽而无结构的荧光谱带,此变化经过一个等发射点 (λ 420 nm)。而 1,4-DCC 的激发光谱不变。这些都说明了 1,4-DCC 与 DMTP 形成了激基复合物^[4]。猝灭规律服从 Stern-Volmer 方程(图 1),

$$F_0/F = 1 + K_{sv}[Q], K_{sv} = K_q\tau,$$

其中 F_0, F 分别为 1,4-DCC 未加和加 DMTP 后的荧光强度, $[Q]$ 为猝灭剂的浓度, K_{sv} 为表观猝灭常数, K_q 为 DMTP 对 1,4-DCC 的双分子猝灭常数, τ 为 1,4-DCC

的荧光寿命。实验测得 1,4-DCC 在三氯甲烷溶液中的平均荧光寿命为 4.4 (ns)。并由此求出 $K_q = 4.3 \times 10^9 (\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$ 。

当采用对苯二甲酸二乙二醇酯 (EGP)



作为 MPEE 硬链段的模型化合物猝灭 1,4-DCC 的荧光时,也得到了类似上面的结果, K_q 为 $4.0 \times 10^9 (\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$ 。

在 MPEE 分子中,硬链段含有类似于对苯二甲酸酯类的生色团,因此也应该能与 1,4-DCC 相互作用形成激基复合物。实验结果证明了的确如此,在 1,4-DCC 的三氯甲烷溶液中,加入不同量的 MPEE 的三氯甲烷溶液 (8%) 后,1,4-DCC 的荧光发生了猝灭,并同时在长波区出现了一个宽而无结构的谱带,这一变化也经过一等发射点 (4395 nm) (图 2),其猝灭规律也符合 Stern-Volmer 方程 (图 1)。并求出了 $K_q = 7.0 \times 10^9 (\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})^*$ 。比模型化合物的 K_q 大,可能是因为在高分子中链运动的弛豫时间长,与 1,4-DCC 产生有效碰撞的效率高于小分子的缘故。

在分散了 1,4-DCC 的 MPEE 膜中,既可观察到 1,4-DCC 的单分子荧光谱带,又可观察到激基复合物谱带 (图 3)。但是在膜中由发射波长为 460 nm 与 1,4-DCC 在三氯甲烷溶液中发射波长为 370 nm 所测的激发光谱是不同的 (图 4),前者比后者多出一长波激发谱带,此结果说明了 1,4-DCC 和 MPEE 不仅在激发态能形成激基复合物,且在基态下就发生了络合作用^[1],当用长波谱带激发时,可以直接观察到激基复合物的长波发射谱带。

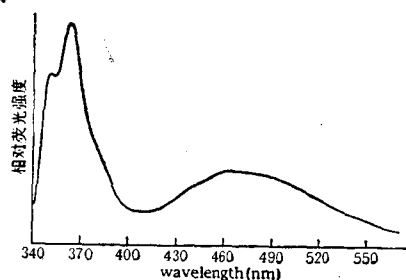


图 3 1,4-DCC 分散在 MPEE 膜中的
荧光发射光谱
激发波长 330 nm。

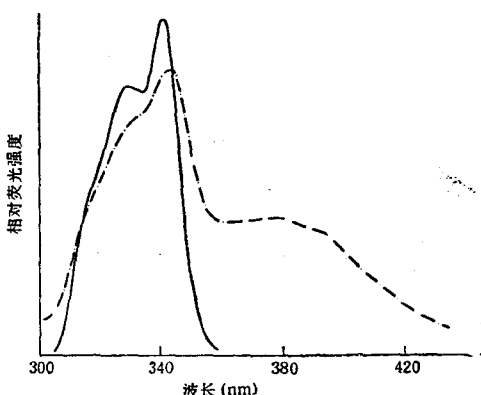


图 4 1,4-DCC 的激发光谱
(1) 在三氯甲熔溶液中,发射波长 370 nm,
(2) 分散在 MPEE 膜中,发射波长 460 nm。

总之, MPEE 可以猝灭 1,4-DCC 的荧光,同时形成激基复合物。在分散有 1,4-DCC 的 MPEE 膜中,既有 1,4-DCC 的单分子荧光,又有 1,4-DCC 与 MPEE 所形成

* MPEE 的浓度以链段基本单元计。

的激基复合物荧光。由激发光谱的变化说明了基态下就发生了络合作用。因此, 1, 4-DCC 可以作为 MPEE 的荧光探针分子, 通过荧光光谱技术来研究 MPEE 的结构, 形态等性质。

致谢 感谢本所任德源同志赠送 1,4-DCC 样品。

参 考 文 献

- [1] 王身国、李学芬、陈传福、李执芬、顾汉卿, 高分子学报, **1990**, 2(2), 221.
- [2] 白凤莲、陈尚贤、钱人元, 科学通报, **1982**, 7, 409.
- [3] Brown, K.H., Montillier, J.P.; *Photographic Science and Engineering*; **1978**, 22, 22.
- [4] 陈尚贤、陈展翅、王竹庭, 中国科学 (B), **1938**, 8, 803.
- [5] Gaweda, E., Prochorow, J.; *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 30, 155.

THE INTERACTION OF MIXED POLYETHER POLYESTER BLOCKCOPOLYMER AND 1,4-DICARBAZYL CYCLO- UTANE IN THE EXCITED STATE AND THE GROUND STATE

BAI Fenglian and WANG Shenguo

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080*)

ABSTRACT

The interaction of mixed polyether polyester blockcopolymer (MPEE) and 1,4-dicarbazylcyclobutane (1, 4-DCC) in the excited state and the ground state has been studied by measurement of fluorescence spectra. The results show that the fluorescence spectrum of 1,4-DCC was quenched by MPEE by formation of exciplex in chloroform solution. The quenching effect is following Stern-Volmer equation. K_q is obtained ($7.0 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) from S-V plot and τ value of 1,4-DCC. Not only the monomer band of 1,4-DCC but also the exciplex band of 1,4-DCC and MPEE were observed in the film of MPEE in which 1,4-DCC was dispersed. The complexation of 1,4-DCC and MPEE in the ground state was proved by the appearance of long wavelength band in excitation spectrum. Analogously the quenching effect of dimethyl terephthalate (DMTP) and ethyleneglycal-p-phthalate (EGP) which is used as a model compound of hard segment of MPEE has been studied too. Furthermore, 1,4-DCC could be used as a fluorescence probe molecule of MPEE. The structure and morphology of MPEE could be studied by fluorescence technique.

Key words Mixed polyether polyester blockcopolymer, 1,4-Dicarbazylcyclobutane, Exciplex, Fluorescence spectrum