

· 研究简报 ·

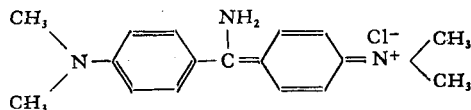
用金胺 O 作荧光探针研究 PVA-H₂O-DMSO 体系的凝胶过程*

刘奎文 朱建东 漆宗能

(中国科学院化学研究所,北京)

关键词 凝胶、荧光、聚乙烯醇、二甲基亚砜、金胺 O

金胺 O (AuO) 是二苯甲烷类染料的主要代表,其分子结构式为:



它在可见光区发荧光,其荧光量子效率随环境的粘度不同有较明显的变化。这是由于其分子中的芳香基团与中心碳是单键连接,易于转动。当环境的粘度增加时,这种转动受到阻碍,因而分子吸收激发光能后,损失于这种转动的热能相对减少,荧光量子效率则相对提高^[1]。由于 AuO 的这一特点,已将它用作荧光探针来研究生物大分子和合成高分子的构象变化及运动特性^[2,3]。

研究高分子溶液的凝胶过程,在理论和实用上都有其重要性。由溶胶转变为凝胶状态其粘度有 2—4 个数量级的变化。对如此巨大的粘度变化,用粘度法进行研究,不仅常需测定多个样品,而且很难在同一仪器上测定,这无疑给研究工作带来困难和不便。考虑到 AuO 的荧光特性随介质粘度变化,将它加入凝胶体系中,有可能使用荧光探针法对高分子由溶胶到凝胶的全过程作定量研究。本文选择了聚乙烯醇 (PVA) 在水 (H₂O) 与二甲基亚砜 (DMSO) 的混合溶剂中的凝胶过程进行了研究。因为这一体系无论在工业上或在模拟生物过程方面都很有价值。研究结果表明,荧光探针法不仅比粘度法简便,并有可能得到更多的信息。

本工作所用 AuO 经乙醇三次重结晶,50℃ 真空干燥。PVA 为北京化工厂产品,聚合度为 1750,经甲醇抽提。DMSO 为分析纯试剂,水为去离子蒸馏水。日立 MPF-4 型荧光光谱仪,用循环水控制样品池温度为 25℃,以监测凝胶过程中荧光的变化。

1. 凝胶过程的监测

在溶胶中分别加入或不加入 AuO 的两个试样,在相同条件下静置。观察表明,两个试样的表现变化和经一定时间后凝胶化过程都相同。说明 AuO 的加入与否对体系的凝胶过程无明显影响。吸收光谱实验证明,即使 AuO 在混合溶剂中的浓度超过 10⁻⁴mol,仍未见其分子发生缔合,同时其化学性能也很稳定。将 AuO 加入到 PVA-H₂O-DMSO 体

* 北京分子动态及稳态结构化学开放实验室资助课题;段铮楠同志参加了实验工作;1989年8月28日收到。

系中,使其在体系中的浓度为 10^{-3}mol , 并用它的最大吸收波长 430nm 激发荧光, 可完全避免体系中其它成分对这一光波响应的干扰. 体系按一定成分比, 在室温下静置一段时间即转变为凝胶. 在这一过程中, 每隔一定时间间隔监测其荧光光谱, 结果如图 1. AuO 的荧光强度升高表明, 其环境的粘度逐渐增高, 体系逐渐由溶胶转变为凝胶. 由于体系的粘度增加, 在 AuO 周围的溶剂分子的运动相应减弱. 当 AuO 被激发时, 由于其激发态的极性变化而引起周围环境分子重新排列所消耗的能量就减少, AuO 由 Frank-Condon 态达到稳定的激发单线态时的能量就会相应逐渐升高. 这就引起 AuO 所发射的荧光峰值逐渐蓝移. 这些结果都表明, AuO 的荧光光谱特性的变化, 很灵敏地反映了体系由溶胶转变为凝胶的变化.

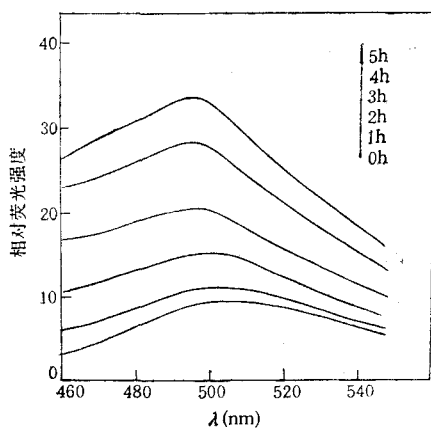


图1 凝胶过程中 AuO 的荧光光谱
[PVA]: 5%wt; $W_{\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{PMSO}}=1$.

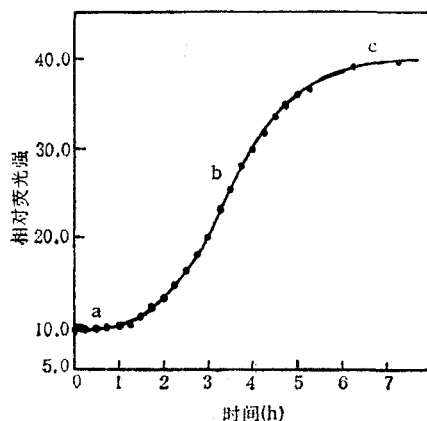


图2 凝胶过程中金胶O的荧光强度随时间的变化;其它条件同图1.

由图 1 取曲线峰值相对荧光强度 (或曲线下一定波长范围的积分面积) 对时间作图, 得到一条与凝胶化理论预计一致的典型 S 型曲线^[4] (图 2). 说明体系由溶胶转变为凝胶是一自催化过程. 这可理解为, 在凝胶初期, 溶胶粒子逐渐克服了溶剂壳层的包围而相互结合成更大的胶粒, 使体系粘度相应缓慢增加, AuO 的荧光强度也相应升高. 当这种胶粒的数目和尺寸达到一定程度后, 就较快地形成较致密的网状结构, 体系粘度相应迅速上升, AuO 的荧光强度的变化就如图 2b 段, 几乎直线升高. 曲线 c 段反映体系的网状结构基本形成后, 尚有一个平衡稳定过程, 因而荧光强度变化又趋于缓慢. 曲线也表明, 上述的三个阶段并无明显的转折点, 但带有自催化特性的 a、b、c 三段明显存在, 因而图 2 很好地反映了体系由溶胶转变为凝胶的全过程.

2. 凝胶速率与成分浓度的关系

我们对曲线 b 段的实验点作了统计计算, 发现其绝大多数点的线性相关系数 r 都大于 0.99, 因此可取这一段 r 值最大的直线的斜率来表征凝胶速率 k . 用所得的 k 值, 首先考察了体系中 PVA 的百分含量不同时, 其凝胶速率的变化, 图 3 是其实验结果. 很容易理解, PVA 的浓度愈高, 体系中的溶胶粒子会更多、更大, 也就愈易变成凝胶. 因而图 3 的结果是合理的. 当然这只是在 PVA 浓度低于 10% wt 时的实验结果, 在更高浓度时的规律, 尚待进一步考察.

实验证明, 在我们的实验条件(常温、PVA 浓度低于 10% wt 等)下, 只用水或只用

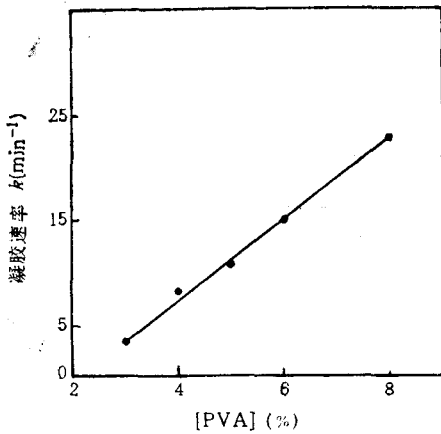


图3 凝胶速率与 PVA 浓度的关系
 $W_{\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{DMSO}} = 1$.

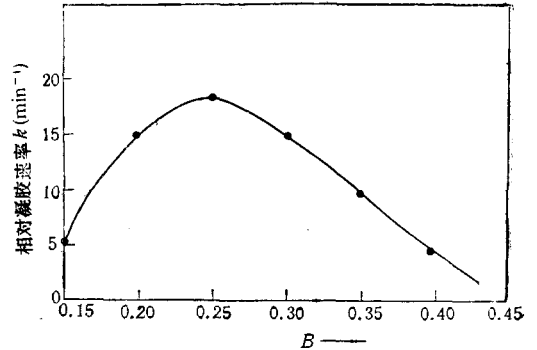


图4 凝胶速率 k 随 DMSO 摩尔分数的变化
[PVA] = 6%.

DMSO 作溶剂, 这样的二元体系经过很长时间(一个月)无明显的凝胶生成。当采用水与 DMSO 的混合溶剂时, 只经几小时体系即成凝固态。但固定 PVA 的浓度不变, 其溶剂混合比例不同, 体系凝胶化速率也不同。对此作了进一步的定量实验考察, 结果见图 4, 其中横坐标表示 DMSO 在混合溶剂中所占的摩尔分数 $B = n_{\text{DMSO}}/n_{\text{H}_2\text{O}+\text{DMSO}}$ 。图 4 表明, 随着向 PVA 的水溶胶中加入 DMSO, 其凝胶速率逐渐增加。但这种增加并不是连续的, 而是在 B 为 0.25 时出现一个最大值。当用 4% wt PVA 重复上述实验时, 其相对最大凝胶速率仍出现在 B 为 0.25 (表 1)。这一结果很可能是由于 DMSO 既是 PVA 的良溶剂, 又同时与水分子有很强的氢键作用造成的^[5]。当向 PVA 的水溶胶中加入 DMSO 时, 由于它与水的作用比 PVA 与水的作用强, 并可与水生成较强的氢键复合物, 从而会减小水对 PVA 的溶剂化作用, 有利于 PVA 分子自身的结合, 故所观察到的 k 值增加, 这一作用可能在 B 为 0.25 时达到最大。而当体系中有更多的 DMSO 后, 由于这时

表 1 凝胶速率 k 与体系组成的关系

| k (min^{-1}) | B | | | | |
|---------------------------|------|-------|-------|-------|------|
| | 0.15 | 0.20 | 0.25 | 0.30 | 0.35 |
| [PVA] 6(%wt) | 5.10 | 14.90 | 18.20 | 14.72 | 9.85 |
| [PVA] 4(%wt) | / | 10.47 | 16.40 | 10.90 | 5.65 |

DMSO 对 PVA 的溶剂化作用逐渐占了优势, 也就会阻碍 PVA 分子的自身结合, 使 k 值反而减小。文献报道, DMSO-H₂O 的二元体系生成氢键复合物的组成 B 接近于 0.3^[6], 但在有 PVA 存在的三元体系中, 这一组成可能有些变化。因此, 我们得到 B 为 0.25 时

k 值最大是可能的。

以上的结果表明, 荧光探针法是研究凝胶过程的一个简易而有效的方法。通过监测凝胶过程速率的变化, 可以得到各种影响因素的变化规律, 并可进一步分析分子在凝胶过程中的运动状况, 从而为清楚了解凝胶机理提供很有价值的信息。

参 考 文 献

- [1] Martin Vogel and Wolfgang Rettig, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, 89, 962.
- [2] Mandel M. and Stork W. H. J., *Biophysical Chemistry*, 1974, 2, 173.
- [3] Erny B. and Muller G., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1979, 17, 4011.
- [4] Flory P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University press, New York, 1953.
- [5] Martin D. and Hauthal H. G., "Dimethyl Sulphoxide", Chapter 4 (Halberstadt E. S. 英译), John Wiley & Son., New York, 1975.
- [6] Bertoluzza A., Bonora S., Battaglia M. A. and Monti P., *J. Raman Spectros.*, 1979, 8, 231.

STUDY ON GELATION PROCESS OF PVA-H₂O-DMSO SYSTEM BY FLUORESCENCE PROBE. AURAMINE O

LIU Kuiwen, ZHU Jiandong and QI Zongneng

(*Institute Of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

Polyvinyl alcohol solution in water-dimethyl sulphoxide will automatically change into gel. Auramine O as a fluorescence probe was added into the system. A self-catalytical curve, from which a gelation rate was taken out, of the gelation process was obtained by measuring fluorescence spectra of Auramine O. The effects of various component ratios in system on the gelation rate were examined. Kinetics of gelation was also studied by this method. It is found that the mole fraction of DMSO in the mixture solvent affected the rate of gelation. When the mole fraction of DMSO is 0.25, the rate of gelation reached the maximum. This phenomenon may be interpreted from the view of hydrogen bond formation. It is concluded that fluorescence probe method is efficient and easy for study of gelation process.

Key words Gelation, Fluorescence, Polyvinyl alcohol, Dimethyl sulphoxide, Auramine O