

染料和聚电解质间的相互作用——在染料-磺化聚苯乙烯络合物中的能量转移和染料荧光强度的增强*

吴世康 姜永才

(中国科学院感光化学研究所)

摘 要

本工作对磺化聚苯乙烯-吖啶橙体系的光物理行为进行了研究,发现吖啶橙的荧光强度强烈地依赖于所用染料和聚电解质的当量比(P/D)。在 $P/D = 100$ 时观察到有最大的荧光强度。经过校正,此值和 Fox 等研究苯乙烯和乙烯基苯共聚物的能量转移中所得结果基本一致。这表明在分子电解质-染料络合物中能发生有效的能量转移。

本工作还研究了亚甲基蓝对吖啶橙荧光的猝灭效应。观察到当体系中加入聚电解质时猝灭效应得以增强。

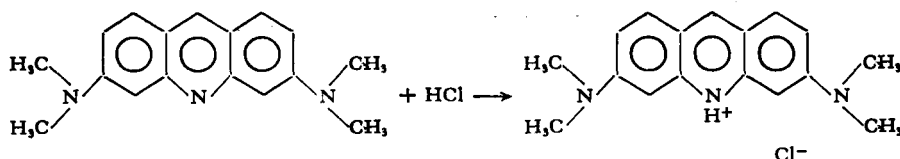
染料分子被联结到高分子链上或与高分子电解质形成络合物可引起染料分子性质发生重大的变化。一系列阳离子染料在浓的水溶液中可以形成二聚体及聚集体,然而在没有二聚体或聚集体的稀染料水溶液中加入适量的聚阴离子电解质,就可从吸收光谱或荧光光谱中观察到二聚体及聚集体的形成^[1]。高分子对染料分子的这种强化效应,受到广泛的重视,它不仅有一定的实际意义:如聚苯乙烯-孟加拉玫瑰^[2,3]作为生成单线态氧的敏化剂,其效率要比单独使用孟加拉玫瑰时为好;又如把光原电池(Photogalvanic Cell)中所用的染料硫堇(Thionin)联接到高分子链上去制成薄膜电池^[4],能提高电池的光电转换能力等。同时,这种体系的研究也有一定的理论价值。由于高分子链上的发色团和联接的染料分子间有一定的相互作用,因此它是一种研究能量转移的良好模型^[5],通过它可借以研究分子内的相互作用和能量转移。显然这和叶绿素联接到叶绿体中的情况十分相似,因此这种研究可能对深入了解光合作用问题有所裨益。

对于吖啶橙染料曾有过不少研究^[1,6]。许多吖啶橙和聚阴离子络合体系的研究是作为生物体系中的鉴定技术问题而提出的。本工作研究了磺化聚苯乙烯(P)-吖啶橙(D)在不同当量比P/D条件下的荧光和磷光光谱,并由此研究了高分子激发能的转移和在磺化聚苯乙烯中激基缔合物(Excimer)的形成条件等。

* 曾在中国化学会 1980 年全国高分子学术会议上宣读,本刊于 1980 年 5 月 21 日收到。

实 验 部 分

实验中所用磺化聚苯乙烯系本实验室合成。聚合度为 $\overline{DP} = 570$ 。以标准氢氧化钠溶液滴定, 测得样品之磺化度为 71.8%。磺化聚苯乙烯以二次重蒸馏水溶解, 配制成不同浓度溶液备用。实验中所用吡啶橙染料系 Riedel-Dehaën AG 产品, 未作进一步纯化。把恒重的吡啶橙染料加入计算量的盐酸溶液, 和一定量的二次重蒸水, 配成一定浓度的吡啶橙盐酸盐水溶液, 放置于阴凉处保存待用。



实验中以磺化聚苯乙烯的磺化度 71.8% 为基准计算其当量值 P , 然后与吡啶橙盐酸盐一起配成不同 P/D 当量比的磺化聚苯乙烯-吡啶橙盐酸盐的水溶液。以 254 nm 波长的光进行激发, 测定其校正的荧光发光光谱。磷光光谱以 260 nm 波长的光激发, 测定温度为 77°K。所有的测定均在日立 (Hitachi) 出品的 MPF-4 型荧光光谱仪器上进行。第一光栅单色器所用狭缝为 8 nm; 第二光栅单色器所用狭缝为 6 nm。

结 果 和 讨 论

从二种不同浓度染料溶液的荧光发光光谱中可见: 稀浓度 ($0.31 \times 10^{-5} M$) 溶液的荧光光谱中仅一个 532 nm 处的单体发光峰。而高浓度溶液 ($0.31 \times 10^{-1} M$) 的荧光发光光谱中上述单体峰全部消失, 仅能看到在 652 nm 处的二聚体发光峰 (图 1)。值得注意的是当我们在和上述稀溶液类似的染料水溶液中 ($0.84 \times 10^{-5} M$) 加入少量磺化聚苯乙烯时 ($P/D = 1$), 则原来荧光光谱中的 532 nm 峰强度显著下降, 而在 610 和 660 nm 处出现了二个新的发光峰。显然这是因加入高聚物后, 吡啶橙和高分子电解质间发生相互作用所致。由于 $P/D = 1$, 因此吡啶橙分子相当密集地被束缚于高分子链上, 出现了类似于存在染料浓溶液中的二聚体或聚集体的结构 (图 2)。图 2 中还列出了在其他不同 P/D 条件下 (吡啶橙浓度保持不变), 磺化聚苯乙烯-吡啶橙络合物水溶液在 254 nm 波长激发下的荧光发光光谱。从图中可以看到: 随着 P/D 值的增大, 发光光谱有着很大的变化。在 $P/D = 10$ 时, 由于染料分子在高分子链上的排列变疏, 因此代表染料单体的 530 nm 发光峰有所增大。当 P/D 值大于 20 时, 即高分子链上染料分子平均相距大于 20 个苯基时, 我们就不能从荧光光谱中明显地观察到染料二聚体发光峰的存在。由于互相邻接并与染料分子未络

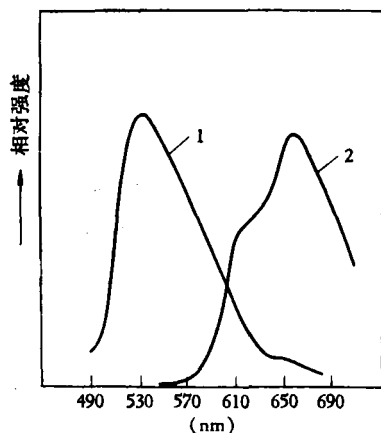


图 1 吡啶橙盐酸盐水溶液的荧光发光光谱

1. 浓度 ($0.31 \times 10^{-5} M/L$);
2. 浓度 ($0.31 \times 10^{-1} M/L$)

合的苯基数目增大, 因此从 $P/D = 20$ 的体系起在光谱上就可看到 295 nm 处的苯基峰和 315 nm 处的苯基激基缔合物发光峰^[7]。另一个值得注意的问题是磺化聚苯乙烯吸收的能量可转移到染料分子中去而使染料的发光效率大大提高。从图 2 可见: 当 $P/D = 100$ 时, 吡啶橙染料的荧光发光效率几乎可提高一倍。非常有趣的是当 $P/D > 100$ 时, 染料的发光效率逐渐减少, 当 P/D 值增大到 500 或 1000 时, 荧光谱中几乎看不到有任何能量转移的现象。染料荧光甚至比无高分子存在时单独染料的荧光发光还小。这些结果均列于表 1 和图 3。

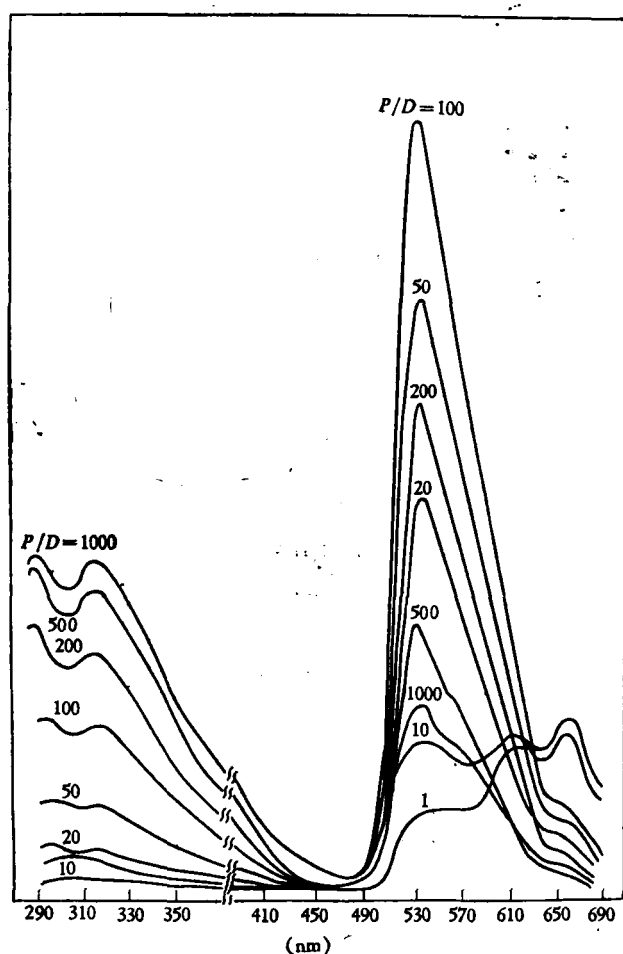


图 2 磺化聚苯乙烯-吡啶橙盐酸盐水溶液在不同 P/D 条件下的荧光光谱
($\lambda_{Ex} = 254 \text{ nm}$)

图 3 中可清楚地看到吡啶橙发光效率的变化。由于所用磺化聚苯乙烯的磺化度为 71.8%, 因此如 $P/D = 100$ 时, 二个染料分子间的平均间隔不是 100 个苯乙烯而应相距 $\left(100 + \frac{(1 - 0.718)\overline{DP}}{0.718\overline{DP}} 100\right)$ 个链节, 即 140 个链节 (并和聚合度 $\overline{DP}$ 的大小无关)。这一结果和 Fox 及 Cozzens 等^[8]对苯乙烯和乙烯萘共聚物分子内能量转移研究的结论十分

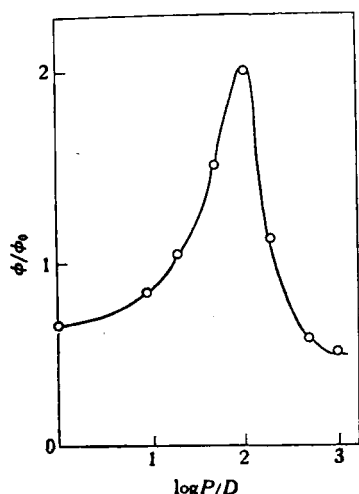


图3 聚磺化苯乙烯-吡啶橙水溶液在不同 P/D 条件下,吡啶橙的相对荧光效率

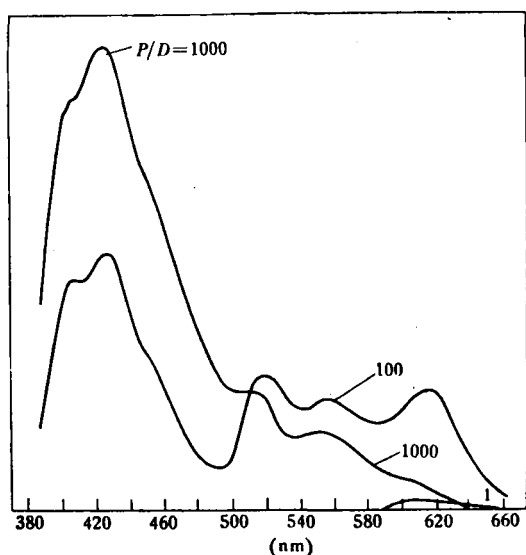


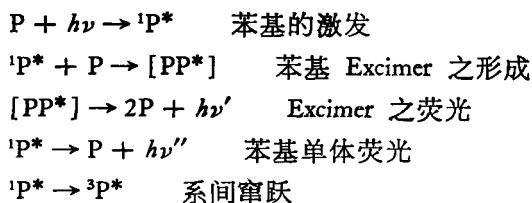
图4 磺化聚苯乙烯-吡啶橙水溶液在不同 P/D 条件下的磷光光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$)

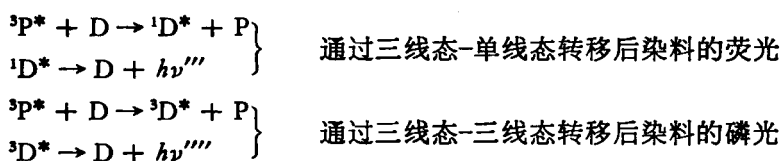
表 1

P/D	Φ_0	Φ	Φ/Φ_0	苯基-激基缔合物	染料二聚体
0	850	—	—	—	无
1	—	57.4	0.67	无	有
10	—	69.7	0.82	无	有
20	—	87.3	1.03	有	无
50	—	128.5	1.51	有	无
100	—	172.7	2.03	有	无
200	—	95.0	1.12	有	无
500	—	50.7	0.60	有	无
1000	—	45.6	0.53	有	无

接近。但应指出 Fox 等测的是共聚物磷光,而我们上面列出的则是荧光结果,由于能量转移有可能通过三线态而转移到单线态去^[9],所以出现了与 Fox 等相似的结果。此外当然也可能存在着三线态-三线态间的转移,为此我们对上述体系的磷光进行了测定(图4)。

图4中420—430 nm处的磷光发光峰为苯磺酸基的磷光峰,而620 nm处的则为吡啶橙的磷光峰。在不同 P/D 条件下可以看到 P/D = 100 时吡啶橙的磷光峰最大,这和荧光的结果是一致的。因此整个过程可有下列诸式:





上述现象可进一步解释如下：当体系高分子含量增多时，P/D 值增大，这时有二种情况发生；一是由苯基吸收的能量增多，二是高分子链中与染料分子未络合的链节增多。当高分子链上和染料分子未络合的链节增大到尚能允许能量按单线态或三线态形式转移到染料分子中时，则此体系应有最大的染料荧光或磷光发光效率（如上述 P/D = 100 的体系）。在高聚物含量超过此值时，体系中与染料分子未络合的链节数超过了允许迁移的链节数，染料的发光效率开始降低，发出的则是被激苯基回到基态的单体发光和其激基缔合物的发光。

我们还分别在吡啶橙盐酸盐的水溶液和不同 P/D 值的磺化聚苯乙烯-吡啶橙络合物水溶液中加入亚甲蓝染料，发现亚甲蓝对吡啶橙荧光有强烈的猝灭作用。从图 5—7 中可

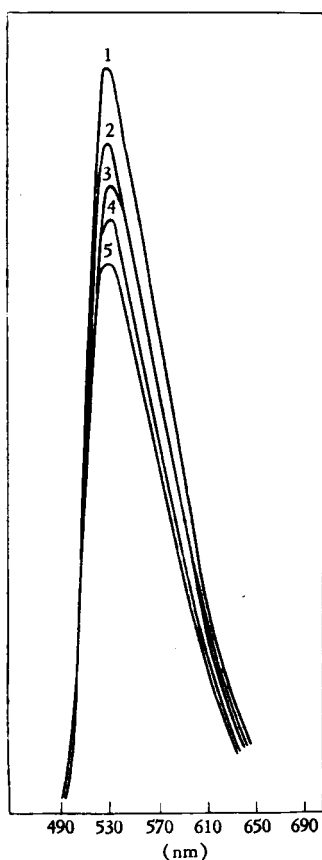


图 5 吡啶橙溶液的荧光猝灭
吡啶橙浓度： $2.1 \times 10^{-5} M$ ；亚甲蓝浓度：1. 0；
2. $-2.7 \times 10^{-6} M$ ；3. $-5.4 \times 10^{-6} M$ ；
4. $-8.0 \times 10^{-6} M$ ；5. $-10.7 \times 10^{-6} M$

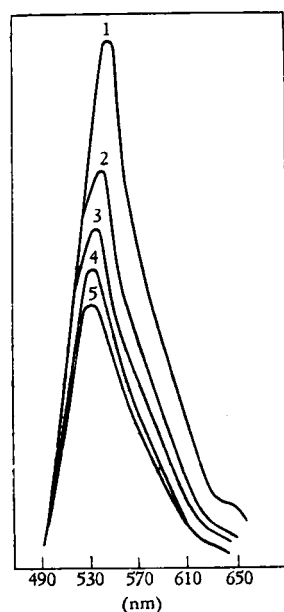


图 6 磺化聚苯乙烯-吡啶橙络合物
(P/D = 280) 溶液的荧光猝灭
吡啶橙浓度： $0.88 \times 10^{-5} M$ ；亚甲蓝浓度：1. 0；
2. $2.7 \times 10^{-6} M$ 3. $5.4 \times 10^{-6} M$ ；
4. $8.0 \times 10^{-6} M$ ；5. $10.7 \times 10^{-6} M$

以看出：处于磺化聚苯乙烯水溶液中的吡啶橙要比自由的(即不受静电束缚的)吡啶橙有更为强烈的猝灭效应，而且 P/D 值较小的体系(即染料分子更为密集者)猝灭效应更为突出。这里可以看到由于吡啶橙分子在 高分子链上的整齐排列(类似一维晶体)，以及亚甲蓝分子也可能被吸着于高分子链上，因此有力地促进了体系对能量的转移作用。按照 Stern-Volmer 公式： $\phi_0/\phi_q = 1 + \tau K_q [Q]$ 对实验数据进行处理，可得图 8。这里可清楚地看到：代表自由吡啶橙猝灭的直线斜率最小，而含有高聚物的体系都有较大的斜率。由于缺乏寿命数据 τ 值，因此在表 2 中以 τK_q 值进行比较。

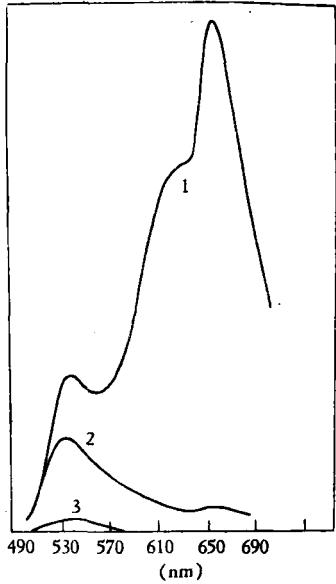


图 7 磺化聚苯乙烯-吡啶橙络合物 (P/D = 186) 溶液的荧光猝灭

吡啶橙浓度： $0.88 \times 10^{-5} M$ ；亚甲蓝浓度：同图 5

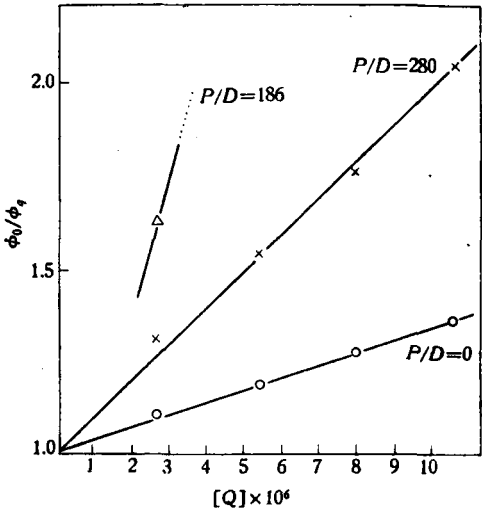


图 8 Stern-Volmer 图

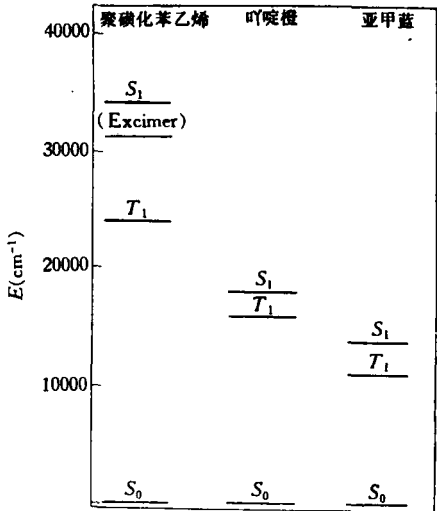


图 9

表 2 亚甲蓝猝灭吡啶橙的 Stern-Volmer 图中的 τK_q 值

	自由的吡啶橙 ($P/D = 0$)	吡啶橙在磺化聚苯乙烯溶液中 ($P/D = 280$)
τK_q	0.32	0.91

根据荧光和磷光谱的实验结果,我们在图 9 中列出了磺化聚苯乙烯-吡啶橙-亚甲蓝体系的能级图。图中从能量的观点出发可以看到磺化聚苯乙烯完全有可能从它的单线态或三线态把能量转移到吡啶橙的单线态或三线态并且完全有可能更进一步从它的单线态或三线态把能量转移给亚甲蓝。

最后从列出的表 3 中还可看到磺化聚苯乙烯、吡啶橙以及亚甲蓝三者之吸收光谱和荧光光谱间都无重叠,说明这里发生的能量转移不可能是幅射转移或共振无幅射转移。从转移主要从三线态-三线态间的传递出发,可以为这种转移主要系交换能量转移。

表 3 磺化聚苯乙烯及二种染料之主要吸收峰和荧光发光峰之波长

	激发(或吸收)峰波长 (nm)	荧光发光峰波长 (nm)
磺化聚苯乙烯	260	290
吡啶橙	492	530
亚甲蓝	664	694

致谢 本工作承北京大学冯新德教授热情关怀并详细审阅全文。李妙贞同志赠送磺化聚苯乙烯样品,作者等深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Cundall, R. B., Lewis, C., "Advances in Radiation Research Physics and Chemistry" Ed. Duplun J. F., Chapiro A., 79(1973).
- [2] Blossey, E. C., Neckers, D. C., Thayer, A. L., Schaap, A. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**(17), 5820 (1973).
- [3] Schaap, A. P., Thayer, A. L., Blossey, E. C., Neckers, D. C., *ibid.*, **97**(13), 3741(1975).
- [4] Shigehara, K., Sano, H., Tsuchida, E., *Makromol Chem.*, **197**(6), 1531(1978).
- [5] Shirai, M., Nagatsuk, T., Tanaka, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2411(1978).
- [6] Cundall, R. B., *Polymer*, **20**, 389(1979).
- [7] Vala, M. T., Haebig, J., Rice, S. A., *J. Chem. Phys.*, **43**, 886(1965).
- [8] Fox, R. B., Price, T. R., Cozzens, R. F., *J. Chem. Phys.*, **54**, 79(1971).
- [9] Ranby, B., Rabek, J. F., "Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers", p. 335 John Wiley and Sons Ltd. (1975).

THE INTERACTION BETWEEN DYE AND POLYELECTROLYTE ENERGY TRANSFER AND ENHANCEMENT OF FLUORESCENCE INTENSITY OF DYE IN THE POLYELECTROLYTE-DYE COMPLEXES

Wu Shikang, Jang Yongcai

(*The Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The photophysical behavior of polystyrene sulfonate acridine orange system has been studied. It was found that the fluorescence intensities of acridine orange are strongly dependent on the ratio (P/D) of the dye and the polyelectrolyte used.

The maximum fluorescence intensity was observed at $(P/D) = 100$. After correction, this value agreed with the result obtained by Fox et al. in study of energy-transfer of poly(styrene-Co-1-vinylnaphthalene). It indicated that the energy migration occurred efficiently in the polyelectrolyte-dye complexes.

In this paper, the quenching of fluorescence of acridine orange by methylene blue was also studied. The enhancement of quenching effect has been observed after adding polyelectrolyte.