

低苯乙烯含量的丁二烯-苯乙烯共聚物的激基缔合物荧光研究*

钱人元 金惠高 李惠鸣

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文报导一种低苯乙烯含量(5%, Wt.)的丁二烯-苯乙烯共聚物, 经 ^1H NMR 证明其分子链上不存在相邻苯乙烯单元。荧光光谱结果表明, 它在良溶剂(二氯乙烷)的稀溶液状态下只呈现单分子荧光。从良溶剂- θ 溶剂(二氯乙烷-甲醇体系)及稀溶液-浓溶液-固体之荧光光谱的变化, 证明形成了链内非近邻生色团之间和链间生色团之间的激基缔合物(Excimer)。从固体与 θ 溶剂的激基缔合物荧光的比较, 还可区分链内非近邻和链间苯环形成激基缔合物对荧光强度的贡献。这一结果对阐明高分子链内非近邻和链间激基缔合作用提供了新的证据, 并有助于了解高聚物本体中相互穿透、相互缠结的无规线团的形态。

高聚物激基缔合物荧光的研究已有很多报导^[1,2], 但关于链间和链内非近邻平面生色基团的激基缔合作用还很少研究。一些作者指出, 聚苯乙烯分子链上苯环间距离很近(相隔三个碳原子), 其稀溶液已呈现较强的激基缔合物荧光; 而苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯的交替共聚物, 不论其稀溶液、 θ 溶液甚至固体薄膜都不出现激基缔合物荧光, 因此认为聚苯乙烯仅仅存在链内近邻苯环之间的激基缔合作用^[3-5]。事实上, 上述共聚物由于羰基对邻接苯环的“屏蔽”作用并使基态改变^[5,6], 所以不能由此否定高分子还可存在链内非近邻和链间芳环之间的激基缔合作用。我们曾报导在聚苯基缩水甘油醚和聚萘基缩水甘油醚(芳环间相隔 11 个碳原子)的浓溶液和固体中能形成链间激基缔合物^[6]。本文报导一种低苯乙烯含量($\sim 5\%$, Wt.)的丁二烯-苯乙烯共聚物 P(B-LS), 其分子链上没有相邻的苯乙烯单元^[7,8]。我们从荧光光谱的溶剂效应和浓度效应以及与固体的比较, 证明它能形成链内非近邻和链间激基缔合物, 并可由此探讨高聚物本体中分子链的堆砌状态和相互作用。

实 验 部 分

1. 样品的制备和表征

以丁基锂-四氢呋喃为催化剂(用量为单体的 0.1%, Wt.), 环己烷为溶剂在 50—60°C

* 1980 年 11 月 24 日收到。

聚合。聚合物经二氯乙烷-甲醇溶解沉淀 5 次, 真空干燥。用红外光谱 (仪器: Perkin-Elmer 180 型红外分光光度计), 以 $D_{1600\text{cm}^{-1}}/D_{1640\text{cm}^{-1}}$ 计算苯乙烯单元含量; 用凝胶色谱法 (仪器: SNJ-751 型凝胶色谱仪, 溶剂: 四氢呋喃) 测定分子量; 吸收光谱用 Ziess SPECORD UV-VIS 分光光度计测定 (溶剂: 二氯乙烷)。不同溶剂中样品的特性粘度用乌氏粘度计在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定。

2. 荧光光谱

用 Hitachi/Perkin-Elmer MPF-4 荧光光度计在 $25-26^\circ\text{C}$ 测定。溶液和固体均用 1cm 液池以反射方法记录表面荧光光谱图。激发波长 $\lambda 260\text{nm}$, 激发狭缝 8, 发射狭缝 4。溶剂二氯乙烷经纯化, 无水甲醇为分析纯 (北京化工厂), 两者在 $\lambda 260-300\text{nm}$ 激发均无荧光峰, 使用前在氮气气氛中迥流以驱除空气, 配制好的溶液均保存在密闭充氮的容器中备用。

结果与讨论

1. 样品的表征

对聚苯乙烯核磁共振谱的研究指出, 由于近邻苯环的影响, 其苯环上邻位质子的共振峰在 6.50ppm ; 而间位与对位质子峰在 7.00ppm 。在丁苯共聚物中, 对于孤立的苯乙烯单元 (即近邻均为丁二烯结构), 苯环质子共振峰向低场移动。用 250 兆超导核磁共振仪 (CameCa RMN 250 型) 测得苯乙烯、P(B-LS) 和乙基苯的 ^1H NMR 谱图见图 1, 从图 1

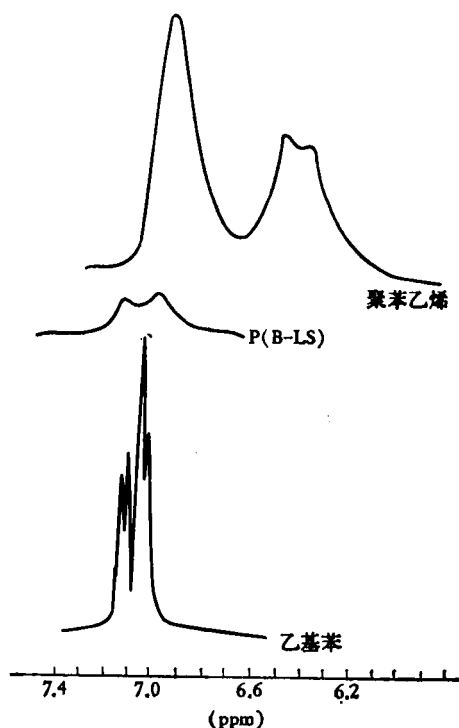


图 1 P(B-LS) 与聚苯乙烯、乙基苯的 ^1H NMR 谱
溶剂: 四氯化碳, 样品温度: 60°C , 内标: $\text{TMS} = 0$

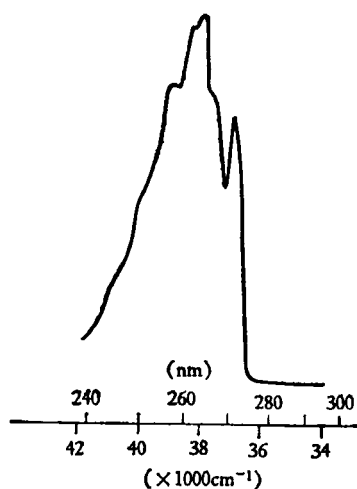


图 2 P(B-LS) 的吸收光谱
溶剂: 二氯乙烷; 室温

可见, P(B-LS) 的苯环质子峰在 7.00ppm 和 7.14ppm, 峰面积比 3:2, 这与聚苯乙烯有明显的区别而与乙基苯相符。由于丁苯共聚物中孤立苯乙烯单元的化学环境与乙基苯分子中的苯环十分相似, 从上述结果可以确定, 在 P(B-LS) 试样中不存在连续苯乙烯单元的链段^[8], 即分子链可以表示为 $\text{-(BD}\cdots\text{BD-St-BD}\cdots\text{BD)-}_n$ 的结构。从红外光谱结果算出 P(B-LS) 中苯乙烯含量约为 5% Wt., 据此推算两个苯乙烯单元之间平均间隔 36 个以上的丁二烯单元 (约 150 个碳原子)。此外还用凝胶渗透色谱法测定了样品的分子量, 峰值在 3×10^5 左右。

P(B-LS) 的吸收光谱如图 2。其最大吸收在 $\lambda 264\text{nm}$, 与聚苯乙烯的谱图完全一致, 这表明与苯乙烯键接的丁二烯链段并不影响其基态。

2. 溶剂效应

关于丁苯共聚物的激基缔合物荧光的研究尚未见报导。P(B-LS) 在二氯乙烷(良溶剂)稀溶液 (3.6×10^{-3} 克分子/升, 以苯环浓度计, 下同) 中的荧光谱图与乙基苯稀溶液的荧光谱相重合, 它们都只有 $\lambda 284\text{nm}$ 一个单分子荧光峰。若与不同比例的二氯乙烷-甲醇混合溶剂配成的相同浓度的溶液相比, 发现随甲醇(沉淀剂)比例增加, $\lambda 284\text{nm}$ 的荧光峰发生淬灭现象, 而在 $\lambda 325\text{nm}$ 出现激基缔合物荧光峰, 并逐渐加强。当接近 θ 点时(甲醇体积分数为 0.28), $\lambda 325\text{nm}$ 峰的强度 $I_{325\text{nm}}$ 达到最大值(图 3)。为了确认 $\lambda 325\text{nm}$ 峰的归属, 把发射波长分别固定在 $\lambda 284\text{nm}$ 和 $\lambda 325\text{nm}$ 扫描, 所得激发光谱相同, 并与聚苯乙烯的激发谱一致。如将上述发射谱在 $\lambda 284\text{nm}$ 归一, 以良溶剂溶液的 $I_{325\text{nm}}$ 为零相减, 可得到 P(B-LS) 在不同溶剂中激基缔合物荧光强度 I_E (即 $I_{325\text{nm}}$) 与单分子荧光强度 I_M (即 $I_{284\text{nm}}$) 的比值 I_E/I_M , 见表 1。接近 θ 点时, I_E/I_M 是 0.110。以荧光测试相同的温度 (25°C) 测定了 P(B-LS) 在各混合溶剂中的特性粘数 $[\eta]$, 亦列于表 1。可以看出, I_E/I_M

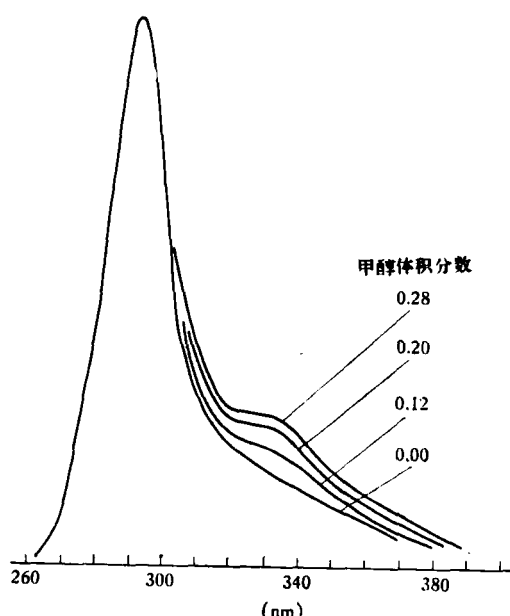


图3 P(B-LS) 在二氯乙烷-甲醇混合溶剂中的荧光光谱 ($\lambda 284\text{nm}$ 归一)
浓度 $3.6 \times 10^{-3}\text{M/l}$, 温度 $25-26^\circ\text{C}$, 激发 260nm

表 1 共聚物在二氯乙烷-甲醇混合溶剂中的 $[\eta]$ 和 I_E/I_M

甲醇的体积分数	$[\eta]$ (25°C)	I_E/I_M (25-26°C)
0.00	1.012	0
0.12	0.864	0.041
0.20	0.679	0.081
0.28**	0.560	0.110

* 浓度 $[C] = 3.6 \times 10^{-3} \text{ Mol./L.}$ (按苯环计)** 接近 θ 点

是随 $[\eta]$ 减小而增大的。

聚苯乙烯在良溶剂的稀溶液状态已呈现较强的激基缔合物荧光,这是由于链内近邻苯环很容易形成激基缔合物荧光。即链内近邻苯环发生激基缔合作用^[8,9]。Hirayama^[10]证明,对于 α, ω -二苯基烷烃 $\phi-(\text{CH}_2)_n\phi$, 当 $n > 3$ 时便不出现激基缔合物荧光。而 P(B-LS) 分子链上不存在近邻苯环,在良溶剂中高分子线团松解扩张,链段密度小,并不呈现链内非近邻苯环间的激基缔合物,在稀溶液中当然也不可能产生链间激基缔合作用,此时 $I_E = 0$ 。在不良溶剂中,高分子线团缩紧,链段的空间密度增大。此时链上非近邻苯环接近,形成激基缔合物构象的几率增大。由此可见, P(B-LS) 在不良稀溶液中出现的激基缔合物荧光是链内非近邻苯环相互作用的结果。最近 Aspler^[11]、Nakahira^[12] 和 Abuin^[13] 等分别报导了聚甲基丙烯酸酯稀溶液的激基缔合物荧光也有溶剂效应,即 I_E 随溶剂变劣而增强。但是由于这些聚合物即使在良溶剂中也出现激基缔合物荧光,说明存在链内

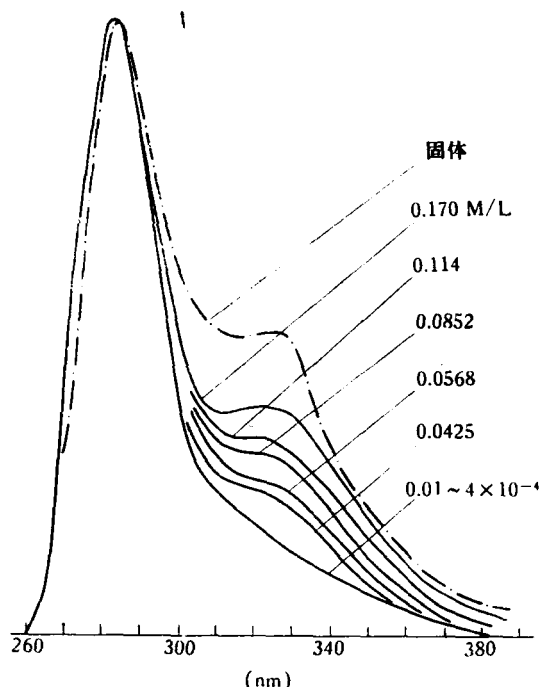


图 4 P(B-LS) 浓溶液和固体的荧光光谱, $\lambda_{284\text{nm}}$ 归一
温度: 25—26°C, 激发: 260nm

近邻芳环的激基缔合作用, 所以不容易将它们与链内非近邻芳环的贡献区分开。

3. 浓度效应

P(B-LS) 的二氯乙烷稀溶液, 浓度从 4×10^{-4} 至 1×10^{-2} 克分子/升都只有单分子荧光, 对 $\lambda 284\text{nm}$ 归一的谱图完全重合。当浓度继续增大时, $\lambda 284\text{nm}$ 峰发生淬灭, 同时出现 $\lambda 325\text{nm}$ 的激基缔合物荧光峰, 随着浓度增大, I_E 也逐渐增强(图 4)。仍以稀溶液的 $I_{325\text{nm}}$ 为零相减, 可得到不同浓度下的 I_E/I_M 。若以 I_E/I_M 对浓度作图, 得到了很好的线性关系, 如图 5。由于分子链上苯乙烯单元含量极低, 当苯环浓度为 0.2 克分子/升时, 样品含量已达 0.4 克/毫升以上, 因此配制更浓的溶液比较困难。固体薄膜的激基缔合物荧光最强, I_E/I_M 达 0.305。

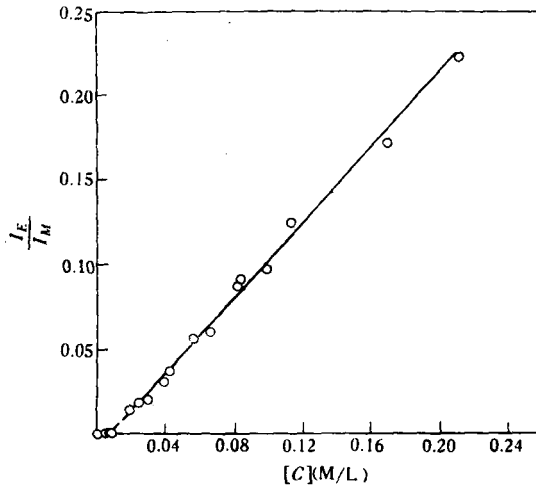


图 5 P(B-LS) 溶液 I_E/I_M 的浓度依赖性

如前所述, P(B-LS) 在二氯乙烷的稀溶液中既无链内, 又无链间激基缔合作用, 随浓度增加, 分子间距离缩小, 当分子线团相互接触时, 就可能形成链间激基缔合物, 而且激基缔合物荧光强度必将随浓度的增高而增大^[5,6]。本工作所用的 P(B-LS) 试样 (分子量 $\approx 3 \times 10^5$) 的二氯乙烷溶液出现 $\lambda 325\text{nm}$ 峰, 即分子线团相互接触的临界浓度约为 10^{-3} 克分子/升(见图 4)。

近年从中子小角散射等结果已证实, 非晶态高聚物本体中分子链的形态与其在 θ 溶剂中的形态相同, 都是无规线团, 而且均方末端距也一致^[14,15]。固体状态与 θ 稀溶液相比, 后者是孤立的高分子线团, 前者则是相互穿透、相互缠结的无规线团的聚集体。从其激基缔合物荧光来看, 前者比后者增加了链间芳环相互作用的贡献。因此从 P(B-LS) 薄膜的 I_E/I_M 值 (0.305) 减去 θ 溶液的 I_E/I_M 值 (0.110), 即固体中链间形成的激基缔合物对 I_E/I_M 的贡献约为 0.2。这可以理解为对于 P(B-LS) 本体, 链内非近邻和链间苯环的激基缔合物之比约为 1:2。上述结果表明, 通过对 P(B-LS) 的激基缔合物荧光研究, 有助于我们了解高分子激基缔合物作用的本质, 以及高聚物本体中互相穿透, 相互缠结的无规线团的形态。

致谢 样品由轻工部皮革研究所王力真合成; 荧光光谱、红外光谱和凝胶色谱测试分别得到本所陈柳生、英新芳、桑明敏和高玉书同志的帮助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Morawetz, H., *Science*, **203**, 405(1979).
- [2] Somersall, A. C. and Guillet, J. E., *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.*, **C13**, 175(1975).
- [3] Reid, R. F. and Soutor, I., *J. Polym. Sci.*, **16**, 231(1978).
- [4] Fox, R. B. Price, T. B. Cozzens, R. F. and Echols, W. H., *Macromolecules*, **7**, 937(1974).
- [5] Yokoyama, M., Tamamura, T., Atsumi, M., Yoshimura, M., Shiota, Y., and Mikawa, H., *Macromolecules*, **8**, 101(1975).
- [6] 金慧高, 李惠鸣, 付秀城, 钱人元, *中国科学*, **1981** (12), 1519.
- [7] Mochel, V. D. and Claxtion, W. E., *J. Polym. Sci.*, **A1**, **9**, 345(1971).
- [8] 张宪旺, 朱善农, 杨小展, *高分子通讯*, **1981**(1), 72.
- [9] Nishikawa, T. and Kaneko, M., *Makromol. Chem.*, **124**, 84(1969).
- [10] Hirayama, F., *J. Chem. Phys.*, **42**, 3163(1965).
- [11] Aspler, J. S. and Guillet, J. E., *Macromolecules*, **12**, 1082(1979).
- [12] Nakahira, T., Maruyama, I., Iwabuchi, S. and Kojima, K., *Makromol. Chem.*, **180**, 1853(1979).
- [13] Abuin, E. A., Lissi, E. A., Gargallo, L. and Radic, D., *Europ. Polym. J.*, **15**, 373(1979).
- [14] Flory, P. J., *高分子通讯*, **1979**(2), 120.
- [15] Daoud, M., Cotton, J. P., Farnoux, B., Jannink, G., Sarma, G., Benoit, H., Duplessix, R., Picox, C. and DeGennes, P. G., *Macromolecules*, **8**, 804(1975).

STUDIES ON THE EXCIMER FLUORESCENCE OF BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER OF LOW STYRENE CONTENT

Qian Renyuan, Jin Xigao and Li Huiming

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A butadiene-styrene copolymer of low styrene content (5%, Wt.) has been characterized by ^1H NMR to have only isolated styrene units on the chain. The fluorescence spectra of the sample in dilute solutions of a good solvent (dichloroethane) at 25—26°C showed monomer fluorescence only. Changes of the fluorescence spectra from a good solvent to poor solvents (dichloroethane-methanol mixture), and from dilute to concentrated solutions up to the solid film confirmed that excimer formation exists between nonadjacent chromophores in the chain and between interchain chromophores. Comparison of the spectra obtained from a dilute θ -solution and solid film gave us an estimation of the relative importance of the intrachain excimer interaction and interchain excimer interaction in the solid sample studied. These results may help us to visualize the interpenetration and entanglement of polymer coils during transition from a dilute solution to a concentrated one and to a solid polymer.