

溶液中聚电解质分子内激态缔合体的形成*

王甦吟 舒立金

(浙江大学化学系,杭州,邮政编码: 310027)

摘 要

采用荧光分光光度法,实验测定了聚苯乙烯磺酸钠在无盐和有益的水溶液中,单体和激态缔合体的荧光发射光谱。结果表明:激态缔合体单体发射强度比 I_E/I_M 随外加盐种类、浓度和价态而变化。在相同盐浓度下,各体系的 I_E/I_M 次序为: $KCl > NaCl > LiCl$ 和 $CaCl_2 > MgCl_2$ 。

也研究了 $NaCl$ 水溶液中聚电解质分子的荧光猝灭。结果表明:随外加盐浓度逐渐增大,聚电解质分子由棒状向无规线团状转化,该状态有利于激态缔合体的形成。

关键词 荧光光谱、聚电解质溶液、聚苯乙烯磺酸钠

近年来,荧光技术在研究聚合物溶液中大分子的微 Brown 运动^[1],高聚物分子与生物高分子的自然荧光,高聚物分子与小分子染料间的相互作用、聚合物中能量的转移以及聚合物的光降解、光稳定性、光敏化过程等方面得到日益广泛的应用。

但是,荧光技术用于研究聚电解质性质则是近几年的事^[2],而国内研究报道较少。

具有荧光的芳香环聚合物,如聚苯乙烯、聚乙烯萘、聚乙烯咪唑等;或用标记方法将荧光基团以共价键形式引入到不具有荧光的聚合物系的某一组分上;或以探针形式将荧光基团小分子掺杂于所研究的体系,体系中处于基态的分子吸收一定能量的电磁辐射后,分子的电子处于激发状态。若激发态电子对成反向自旋,则产生激发单线态。如果激发态电子对成平行自旋,则产生激发三线态。最低激发单线态寿命为 10^{-8} — 10^{-10} s。从最低激发单线态到单线基态的发光过程即是荧光。如果处于最低激发单线态的激发态分子与处于单线基态分子相互作用,形成二聚物分子的聚集体,则称激态缔合体。其形成几率取决于对分子的空间排布和高分子中刚性平面芳香环的平行排布(彼此相距 3—4nm)。激态缔合体分解时,发出荧光,其光谱呈宽而无振动结构特征,并且与温度有关。

荧光发射光谱,可用荧光强度 I 和波长 (nm) 表示。溶液中的荧光强度可用 Beer-Lambert 定律描述^[3]

$$I = I_0(1 - 10^{\epsilon CL})\phi \quad (1)$$

式中, I 为荧光强度(每秒量子数), I_0 为入射光强度, ϵ 为摩尔吸收系数(摩尔消光系数), C 为溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), L 为试样的光程, ϕ 则为荧光量子效率。

* 1988年10月15日收到

本文对作为湿敏材料的聚苯乙烯磺酸钠 (Napss), 在水和含不同外加盐体系中, 研究 Napss 单体和激态缔合体的荧光及其猝灭, 探讨溶液中聚电解质分子形态变化及其分子内受激准分子的形成。

实 验 部 分

1. Napss 的合成

以聚苯乙烯为原料, 环己烷为溶剂, 浓硫酸和五氧化二磷为磺化剂, 在 40℃ 下磺化反应、静置、反应物冷冻、盐酸处理分出 Hpss。用碱或碳酸盐混合液转型, 用甲醇重沉淀提纯, 真空干燥得样品。

2. Napss 的表征

(1) Napss 的紫外光谱分析。

用 BECKMAN Du-50 分光光度计, 测定 Napss 的紫外吸收光谱。实验求得吸光系数与文献值列于表 1 中。

表1 Napss 紫外吸收系数, 实验与文献值比较

峰位 吸光系数 来源		ϵ_{225}	$\epsilon_{335.5}$	$\epsilon_{361.5}$
		实验值	9940	315
文献值	10500	320	370—420	

(2) Napss 的分子量测定

在 25°±0.02℃ 下, 在含有 0.5mol/l NaCl 的水溶液中, 用溶液稀释法测定 Napss 试样的 $[\eta]$ 。按下式

$$[\eta] = 1.86 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{0.64} \quad (1/g) \quad (2)$$

求得 Napss 分子量为 7.2×10^5 。

(3) 磺化度的测定

化学滴定法: 配制浓度为 0.25% Hpss 的水溶液, 以酚酞为指示剂, 标准 NaOH 溶液滴至终点。按下式计算磺化度。

$$X = \frac{104NV}{W - 80\text{mol/l}} \quad (3)$$

式中, mol/l, V 分别为 NaOH 当量浓度和滴定用体积, W 为试样重 (g)。求得试样磺化度为 0.98。

元素分析法: 用 Pekrin-Elmer 240 型元素分析仪, 以差减法分析磺化度为 1.05。

3. 荧光测定

采用 Hitachi-850 型荧光分光光度计, 外接恒温循环水, 在 20℃ 下实验。使用仪器常数: 光谱通带 (Bandpass) EX 5.0nm, EM 5.0nm。扫描速度 (Scan Speed) 60nm/min。

(1) 在无盐和分别含 0.5mol/l 和 2.0mol/l NaCl 水溶液中 Napss 分子的荧光光谱

测定。

(2) 在分别含有 KCl, NaCl、LiCl 和 CaCl₂、MgCl₂ 的水溶液中 Napss 的荧光光谱测定。

(3) 在水和含 1.6mol/l NaCl 的 Napss 水溶液中, 测定含不同浓度猝灭剂时, 溶液的荧光光谱。

结果和讨论

1. Napss 的荧光发射光谱

在 20℃ 下, 在 Napss 链节摩尔浓度为 5×10^{-3} mol/l 的水溶液中, 测得激发和发射光谱如图 1 所示。图中, ex 为激发光谱在发射波长 290 nm 时扫描激发波长而得到。em 为发射光谱, 在激发波长为 260nm 时扫描发射波长而得到。

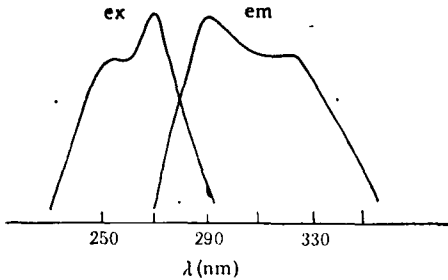


图 1 Napss 水溶液的激发和发射光谱

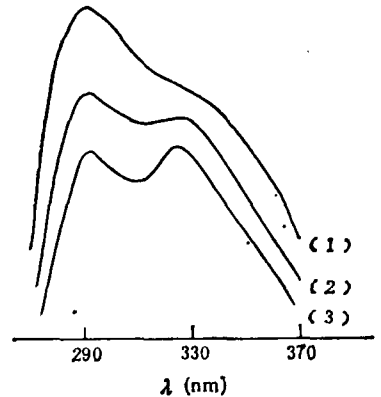


图 2 在水和含 NaCl 体系中, Napss 的荧光发射光谱
(1) 水体系, (2) 含 0.5mol/l NaCl 体系,
(3) 含 2.0mol/l NaCl 体系

由发射光谱可见, Napss 荧光光谱由两组峰组成。据文献[4,5]及本实验条件, 290 nm 处为单体 (monomer) 峰, 而 325 nm 处峰为受激准分子 (eximer) 峰, 其荧光强度分别用 I_M 和 I_E 表示。则 I_E/I_M 比表示受激准分子形成分数。

为了考查溶液中 Napss 分子形态变化的荧光响应, 实验测定了 Napss 在水和分别含有 0.5mol/l 和 2.0mol/l NaCl 水溶液中的荧光发射光谱, 结果如图 2。

由图可见, 随着外加盐浓度 c 的增大, 在 325 nm 处峰, 即激态缔合体峰强有所增大。说明 c 增大有利于受激准分子的形成。

2. 激态缔合体形成的外加盐依赖性

在恒定 Napss 浓度下, 在分别含有 KCl、NaCl 和 LiCl 体系中, 20℃ 下, 测试各体系 Napss 荧光发射光谱, 求得荧光强度与 c 的关系如图 4 所示。

由图见, 在 c 趋于零时, 三体系的 I_E/I_M 值基本相同; 在相同 c 下, I_E/I_M 值大小顺序为含 KCl 体系最大, 而 LiCl 体系最小; 当 c 值达到一定值后, I_E/I_M 值急剧增

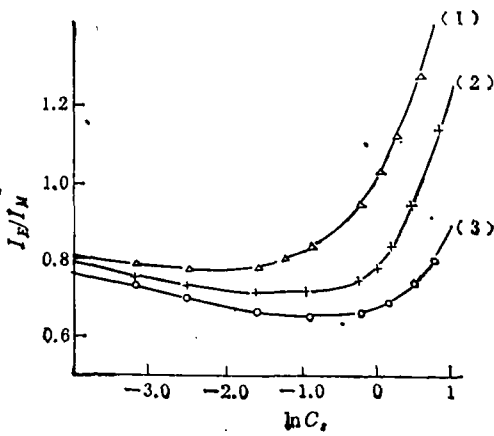


图3 含不同外加盐体系中 Napss 荧光强度与 c_s 的关系
(1) 含 KCl 体系, (2) 含 NaCl 体系,
(3) 含 LiCl 体系

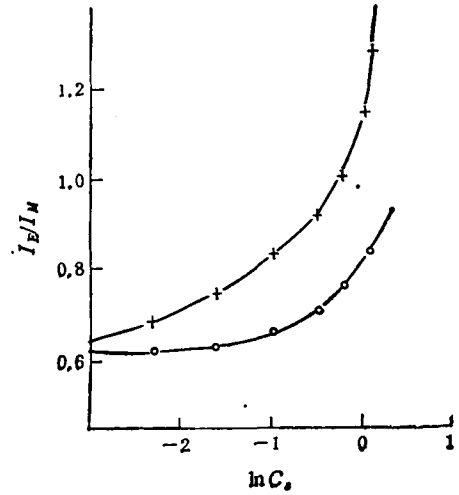


图4 Napss 的 I_E/I_M-c_s 关系
(1) 含 CaCl_2 体系, (2) 含 MgCl_2 体系

加,其 I_E/I_M-c_s 曲线转折点的外加盐浓度分别为 $C_{\text{KCl}} \approx 0.6\text{mol/l}$, $C_{\text{NaCl}} \approx 0.8\text{mol/l}$, 而 $C_{\text{LiCl}} \approx 1.1\text{mol/l}$, 即

$$C_{\text{KCl}} < C_{\text{NaCl}} < C_{\text{LiCl}}$$

在聚电解质溶液中,由于聚离子链上离子基团间的静电斥力而导致链的高度扩张。随着外加盐的加入,溶液中同号离子(与反离子相同电荷的离子)浓度增大,聚离子链的电荷被屏蔽;当 c_s 达一定值后,由于聚离子对同号离子的定位的或区域的束缚作用而呈电的中性,此时分子链的近、远程相互作用都参与了激态缔合体的形成,因而 I_E/I_M 值急剧增大。

对于同一族的碱金属离子,其离子半径顺序为:

$$R_{\text{Li}^+} < R_{\text{Na}^+} < R_{\text{K}^+}$$

因而,促使聚离子电荷被屏蔽的作用也遵循同样顺序。所以 I_E/I_M-c_s 曲线转折点时含 KCl 体系的 c_s 最小。在较低的 c_s 下,其阳离子的水化离子半径顺序为:

$$r_{\text{K}^+} < r_{\text{Na}^+} < r_{\text{Li}^+}$$

水化离子半径愈大愈不利于激态缔合体的形成,所以含 LiCl 体系的 I_E/I_M-c_s 曲线转折点而对应的 c_s 最大。

对于含有 CaCl_2 和 MgCl_2 的 Napss 水溶液,其荧光强度与 c_s 关系如图 4。

图 4 和图 3, 其 I_E/I_M-c_s 曲线形式相同,但当 $c_s \rightarrow 0$ 时,含二价阳离子盐的 Napss 水体系中其 I_E/I_M 值低于一价阳离子体系; I_E/I_M-c_s 曲线转折点时所对立的 c_s 值,一价阳离子盐体系远大于含二价阳离子盐的体系。说明由于二价阳离子具有较高荷电量和较大的水化离子半径,因而不利于芳环的面一面接触,在 $c_s \rightarrow 0$ 时 I_E/I_M 值较低。但由于其离子荷电量增大,与分子链上离子基团间的静电作用增强,因而外加盐存在下即使 c_s 值较小,链形变亦较大使 I_E/I_M 值增大。在稀溶液中, I_E/I_M 值增大意味分子内受激

准分子形成分数增大。

3. Napss 的荧光猝灭

为了进一步证实分子内激态缔合体的形成与链形态变化的依赖性, 特选用荧光猝灭实验予以考查。

选用某种小分子如 CH_3NO_2 、 NaNO_2 等接入大分子链上或掺予聚合物体系中, 通过生茈萘与此类分子发生激发态反应、能量转移、复合物形成和双分子碰撞等会导致一给定物荧光强度的减弱, 此荧光猝灭过程与猝灭剂所处环境密切相关。

本文选有机小分子 CH_3NO_2 为猝灭剂^[6], 荧光猝灭以双分子碰撞为主。

荧光碰撞猝灭可由 Stern-Volmer 方程来描述:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_f \tau_0 [\theta] = 1 + K_D [\theta]$$

式中, I_0, I 分别表示在无猝灭剂和有猝灭剂下, 体系的荧光强度。 k_f 为双分子猝灭常数, τ_0 为无猝灭剂时的荧光寿命。 $[\theta]$ 为猝灭剂浓度。 可见当取 I_0/I 对 $[\theta]$ 作图, 其斜线斜率可求得 K_D 值即求得 Stern-Volmer 猝灭常数。

实验是在恒定浓度 Napss 的水和含 1.6mol/l NaCl 的水溶液中, 分别测定在无猝灭剂和不同浓度猝灭剂时 Napss 的荧光发射光谱, 求得相应条件下的 I_{E_0}/I_E 值。 其 Stern-Volmer 图如图 5。

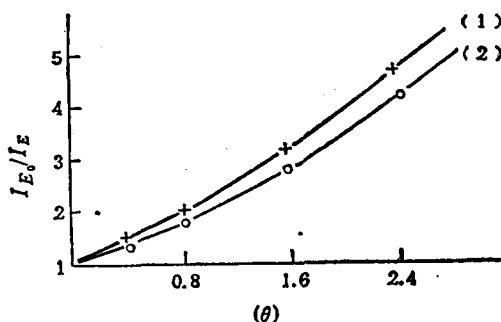


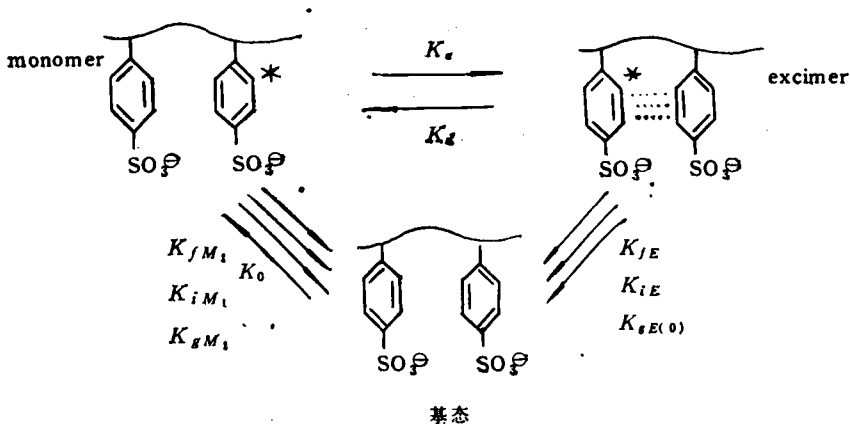
图 5 Napss 受激准分子的 Stern-Volmer 图
(1) 含 1.6mol/l NaCl 体系, (2) 水体系

由图可见, CH_3NO_2 是 Napss 激态缔合体荧光的有效猝灭剂^[6]。 因为, 在足够大 c , 下, 溶液中线团状 Napss 分子, 由于骨架链和芳环的疏水性导致线团内外有机小分子 CH_3NO_2 的浓度梯度分布为内大于外^[7]。 在受限的疏水微区内受激元与猝灭剂分子间的碰撞几率显然增大, 导致碰撞猝灭。 而在无盐体系中, 聚离子呈高度伸展状态, 难以形成疏水微区, 所以猝灭效果来得差。

由图 5 亦可见, 本实验荧光猝灭途径, 除碰撞猝灭外仍有其它猝灭过程参予。

总之讨论可见, 在 Napss 水溶液中, 分子链形态随外加盐种类和浓度不同而改变。 当 c , 足够大时, 链卷曲收缩成线团状。 荧光猝灭实验证明, 线团内有一疏水微区形成, 由于一 SO_3Na 基团的亲水性导致苯环的外向排布而使芳环的几何构型有利于激态缔合体的

形成。Napss 分子由激态缔合体的形成过程, 类似聚苯乙烯分子激态缔合体形成动力学分析^[4], 可示意:



本文只限于讨论聚电解质分子内激态缔合体的形成, 因此, 只在恒定溶液浓度下观测荧光强度随环境而改变, 若讨论分子间激态缔合体的形成, 则可在恒定外界条件下来观测荧光强度随溶液浓度的变化情况, 有关此类问题有待进一步探讨。

参 考 文 献

- [1] Akio Teremoto, Shozabaro Hiratsuka, Yasuxor Nishillma., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1967, (5), 37
- [2] Vicholas, Turro, Taunco, Okubo., *J. Phys. Chem.*, 1982, 86—9, 1485
- [3] 拉贝克, J. F., 高分子科学实验方法, 科学出版社, 1987, p.177
- [4] Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecule* Wiley Interscience, New York, 1970
- [5] Manning, G. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1972, 23, 117
- [6] Eftink, M. R., *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 486
- [7] 王贻珍, 舒立金, 化学研究与应用, 四川, 1990, (4), 32
- [8] Klopffer, W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1970, 74, 693

THE FORMATION OF INTRAMOLECULAR EXCIMER OF POLYELECTROLYTE IN SOLUTION

WANG Suzhen, SHU Lijin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

ABSTRACT

Fluorimetric emission spectra of monomer and excimer in aqueous solution of sodium poly(styrenesulfonate), with or without added salt has been experimentally measured by fluorescent spectrophotometry. It shows that the ratios (I_E/I_M) between excimer and monomer emission intensity varies with the kind, concentration and valence of added salt. At the same salt concentration the order of I_E/I_M systems can be described as: $KCl > NaCl \geq LiCl$ and $CaCl \geq MgCl$.

Also, the fluorescence quenching of molecule of polyelectrolyte in aqueous NaCl were studied. Results shows that as the concentration of added salt increase gradually, the polyelectrolyte molecule will turn from rod-like state into random string ball state which makes the forming of excimer easily.

Key words Fluorescence spectrum, Solution of polyelectrolyte, Sodium poly(styrenesulfonate)