

• 研究论文 •

水溶液中 P(AM-co-PEBA) 聚合物对 Tb^{3+} 离子荧光增强作用

李振泉^a 张玉玺^b 曹绪龙^a 宋新旺^a 王胜蓝^b
王尔鑑^b 吴飞鹏^{*b}

(^a 中石化胜利油田分公司地质科学研究院 东营 257015)

(^b 中国科学院理化技术研究所 北京 100190)

摘要 考察了 Tb^{3+} 离子在模板法合成的疏水缔合水溶性聚合物聚丙烯酰胺/4-(ω -丙烯酰氧乙氧基)苯甲酸 (P(AM-co-PEBA)) 溶液中的荧光增强行为. 在溶液中 P(AM-co-PEBA) 通过羧基的络合作用及疏水缔合作用, 改变了 Tb^{3+} 离子所处微环境, 降低了 Tb^{3+} 离子络合水的个数, 提高了 Tb^{3+} 离子荧光强度. 聚合物中 PEBA 含量增加或 PEBA 以微嵌段结构存在, 这一微环境效应得到增强. 另一方面, 聚合物 P(AM-co-PEBA) 分子内具有紫外光捕获基团, 可通过“天线效应”与 Tb^{3+} 离子进行能量传递, 进一步提高了 Tb^{3+} 离子的荧光强度.

关键词 模板聚合; 疏水缔合; Tb^{3+} 离子; 荧光增强

Luminescence Enhancement of Tb^{3+} Ion in Hydrophobically Associating P(AM-co-PEBA) Aqueous Solution

Li, Zhenquan^a Zhang, Yuxi^b Cao, Xulong^a Song, Xinwang^a
Wang, Shenglan^b Wang, Erjian^b Wu, Feipeng^{*b}

(^a Geological Scientific Research Institute of Shengli Oilfield Co.Ltd, SINOPEC, Dongying 257015)

(^b Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The fluorescence enhancement of Tb^{3+} ion in the aqueous solution of acrylamide (AM) and 4-(ω -propenyloxyethoxy)benzoic acid (PEBA) copolymers synthesized by a template copolymerization process was investigated. The complex of the carboxyl and the hydrophobic association changed the micro-environment of Tb^{3+} ion, reduced the number of coordinated water molecules to Tb^{3+} ion, so the fluorescence of Tb^{3+} ion was enhanced. The content of PEBA was increased or the PEBA in the copolymer existed as micro-blocks, and the micro-environment effect was enhanced. Moreover the copolymer could transfer energy from the light-harvesting phenyl subunit to the Tb^{3+} ion, which prominently enhanced the fluorescence intensity of Tb^{3+} ion (antenna effect).

Keywords template polymerization; hydrophobic association; Tb^{3+} ion; fluorescence enhancement

镧系金属离子如 Tb^{3+} 离子、 Eu^{3+} 离子等由于其特殊的荧光行为如长寿命、窄波长及对微环境的高度敏感性而备受瞩目, 可以用作激光、光通讯放大器, 光物理探针等^[1-3]. 通常情况下, Tb^{3+} 离子、 Eu^{3+} 离子等在水溶液中的荧光非常弱, 为了获得强的荧光较常用的方法是向

其溶液中加入有机络合剂^[4-7], 有机络合剂可以单独使用或与聚合物一起使用. 另一种提高镧系金属离子荧光强度的方法是向其溶液中加入带有“天线”侧链的聚合物^[8,9]. 到目前为止, 可以大幅度提高镧系金属离子在水溶液中荧光强度的聚合物较少, 且大部分结构复杂合成

* E-mail: fpwu@mail.ipc.ac.cn

Received July 15, 2008; revised and accepted February 12, 2009.

较难. 我们前面的文章第一次采用模板聚合法合成了 P(AM-co-PEBA)^[10], 在这一聚合物中疏水单体以微嵌段结构存在, 在水溶液中通过疏水作用形成特殊的聚集体. 同时这一聚合物含有羧基及“天线”侧链苯环, 因此这一聚合物可以成为潜在的超分子光反应器, 苯环捕获光能传递到活性金属离子所在的反应中心. 本文研究聚合物 P(AM-co-PEBA)对 Tb³⁺离子的荧光增强行为.

1 实验部分

1.1 材料

P(AM-co-PEBA)聚合物的合成及纯化按照参考文献[10], 产物分子量的测定在毛细管粘度计(Ubbelohde) 25 °C 及 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 盐水中进行^[11], 合成的聚合物如表 1 所示, 表中 CP 代表普通聚合物, TP 代表模板聚合物.

表 1 聚合物结构参数

Table 1 Structural parameters of the copolymers

Sample	PEBA content × 100 (mol)	$M_w \times 10^{-6}$
CP-1	0.15	6.82
CP-2	0.45	6.74
CP-3	0.90	7.03
CP-4	1.5	7.30
TP-1	0.15	5.95
TP-2	0.45	6.45
TP-3	0.90	5.01
TP-4	1.5	5.32

Tb₂O₃ (99.99%)购于上海跃龙化工厂, TbCl₃·6H₂O 将 Tb₂O₃ 溶于盐酸中制得.

1.2 荧光测定

将 Tb³⁺离子加入到一定浓度的聚合物溶液中, 搅拌 0.5 h 室温下在 Hitachi F-4500 荧光仪上测定荧光.

2 结果与讨论

2.1 微环境效应

通常情况下, Tb³⁺离子在水溶液中的荧光强度与其所络合的水个数相关, 络合水个数减少, 荧光强度增强. 在模板聚合法合成的聚合物 P(AM-co-PEBA)中, 疏水单体以微嵌段结构存在, 在水溶液中非常容易形成多分子聚集体^[10], 形成疏水微区, 另一方面, 聚合物中含有羧基, 可以与 Tb³⁺离子络合, 这两种作用都可以降低 Tb³⁺离子的络合水个数, 提高 Tb³⁺离子的荧光强度. 图 1 (curve 1)所示为 Tb³⁺离子荧光强度[545 nm (⁵D₄ → ⁷F₅)]与聚合物溶液浓度的关系(激发波长为 290 nm, 此时聚

合物的苯环与 Tb³⁺离子无能量传递, 荧光的增强只是微环境效应引起). 当聚合物浓度低于 CAC 时(图 1 curve 2 芘探针所测结果), Tb³⁺离子的荧光强度非常弱, 但当浓度超过 CAC 后 Tb³⁺离子的荧光强度快速增加, 最高可达开始的 14 倍之多. 这一结果表明聚集体的形成大大地降低了 Tb³⁺离子络合水的个数, Horrocks 和 Sudnick^[12,13]提出了 Tb³⁺离子络合水的个数可以按如下式 1 计算.

$$q\tau_h = A(1 - \tau_h/\tau_d) \quad (1)$$

其中 A 为常数(4.2), τ_h 和 τ_d 为 Tb³⁺离子在水及重水中的激发态寿命, 近似处理 I_h/I_d 可以取代 τ_h/τ_d , 其中 I_h 和 I_d 为 Tb³⁺离子在水及重水中的荧光发射峰强度. 因此式 1 变为

$$q\tau_h = A(1 - I_h/I_d) \quad (2)$$

Horrocks 和 Sudnick 报道了衰减常数 $\Delta K_{obs} = (1/\tau_h - 1/\tau_0)$ 与 q 之间的变化经验关系, 如式 3 所示,

$$\Delta K_{obs} = 1/\tau_h - 1/\tau_0 = Bq \quad (3)$$

其中 B 为常数(0.237), τ_0 为非水和 Tb³⁺离子激发态寿命, $1/\tau_0$ 值为 0.83 ms⁻¹, 因此式 3 可以表示为如下式 4,

$$q = q\tau_h(1/\tau_0)(1 - Bq\tau_h)^{-1} \quad (4)$$

最后, 应用试验结果 I_h/I_d 值可以从 4 式计算出水合数 q . 当聚合物 TP-4 的浓度由 0.5 g/L 增加到 8 g/L 后, Tb³⁺离子的络合水数由 3.3 降低到了 1.9, 这一数值虽高于树枝体聚合物的^[8], 但却低于 Tb³⁺离子在纯 PAA 溶液中的 3.5. 以上结果表明聚合物形成聚集体后可以为 Tb³⁺离子提供更加疏水的微环境, 因此更多的水被挤出.

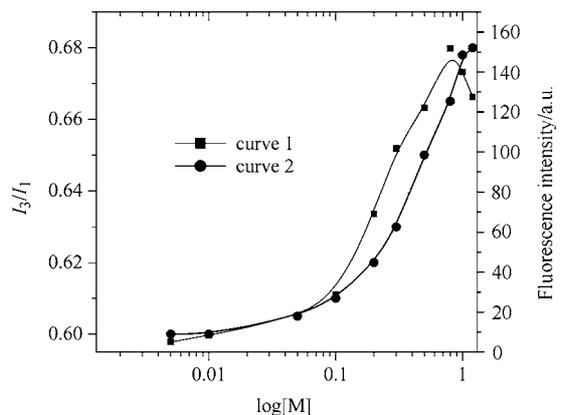


图 1 聚合物 TP-4 浓度对 Tb³⁺离子荧光强度(curve 1)及芘 I₃/I₁ (curve 2)影响

Figure 1 Influence of the concentration of TP-4 on fluorescence intensity of Tb³⁺ ion (Curve 1) and I₃/I₁ of pyrene (Curve 2) [Tb³⁺] = 6 × 10⁻⁴ mol/L, λ_{ex} = 290 nm. [pyrene] = 2 × 10⁻⁶ mol/L; λ_{ex} = 335 nm

微环境效应也可以由聚合物中疏水单体的含量及其结构对 Tb^{3+} 离子荧光强度影响进一步得到证实. 如图 2 所示, 无论是普通聚合物(PEBA 随机分布)还是模板聚合物(PEBA 以微嵌段结构分布)随着聚合物中 PEBA 含量的增加, Tb^{3+} 离子荧光强度(545 nm)显著增加, 这主要是由于聚合物中疏水单体含量增加时, 疏水作用提高, 形成的聚集体更加紧密, 更有效地阻止水的进入. 当模板聚合物及普通聚合物含有相同的疏水单体时, 在相同的聚合物溶液浓度下, Tb^{3+} 离子在模板聚合物溶液中的荧光强度远高于在普通聚合物溶液中的, 尤其是当 PEBA 含量高时, 差别更大, 当 PEBA 摩尔分数为 1.5% 时, 模板聚合物的荧光强度为普通聚合物的 3.5 倍. 这一不同主要是模板聚合物的疏水单体以微嵌段结构存在, 疏水作用强, CAC 浓度相对较低.

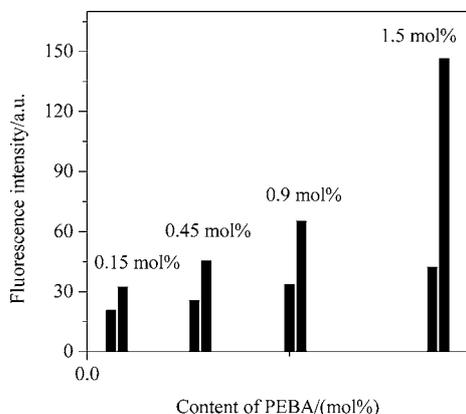


图 2 PEBA 含量对 Tb^{3+} 离子荧光强度影响

Figure 2 Influence of the content of PEBA on the highest fluorescence intensity of Tb^{3+} ion

$[Tb^{3+}] = 6 \times 10^{-4}$ mol/L, $\lambda_{ex} = 290$ nm, [TP-1] = 15 g/L, [TP-2] = 13 g/L, [TP-3] = 10 g/L, [TP-4] = 8 g/L, [CP-1] = 15 g/L, [CP-2] = 13 g/L, [CP-3] = 10 g/L, [CP-4] = 8 g/L

2.2 天线效应

P(AM-co-PEBA) 聚合物含有可与金属离子络合的羧基及高效的紫外光捕获基团苯环, 在水溶液中可以与 Tb^{3+} 离子络合, 当用紫外光激发时, 苯环可以捕获并通过分子内过程将能量传递给 Tb^{3+} 离子, 这一作用可进一步增强 Tb^{3+} 离子在水溶液中荧光强度.

图 3 为聚合物 TP-4 在 Tb^{3+} 离子加入前(curve 1)、后(curve 2)的紫外吸收光谱, 可以看出苯环的最大吸收几乎无变化. 但是在聚合物 TP-4 水溶液中, 当应用不同波长的光激发时, Tb^{3+} 离子荧光强度显著不同. 如图 4 所示, 激发波长为 255 nm (模板聚合物中苯环的最大吸收波长)、280 nm 和 290 nm, Tb^{3+} 离子在 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) 荧光强度的比为 15 : 3.2 : 1. 激发波长为 255 nm 时, Tb^{3+} 离子荧光强度最强, 这是因为聚合物中的苯环起到了天线的作用, 可以捕获 255 nm 的光能, 通过分子内过

程将能量传递给 Tb^{3+} 离子, 引起 Tb^{3+} 离子荧光显著增强, 当激发波长为 290 nm 时, 苯环与 Tb^{3+} 离子无能量传递, Tb^{3+} 离子荧光强度较弱.

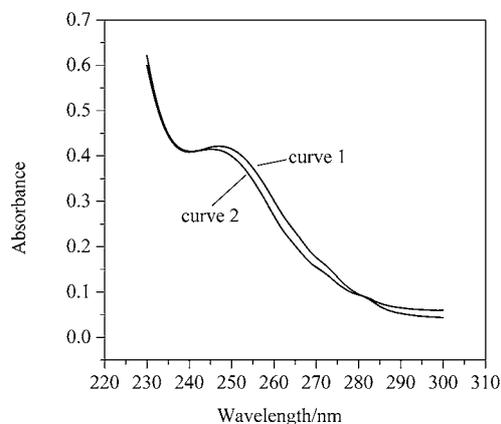


图 3 聚合物 TP-4 的紫外吸收光谱

Figure 3 The ultraviolet spectra of TP-4

The concentration of TP-4 was 5 g/L; Curve 1 in the absence of Tb^{3+} ion, Curve 2 in the presence of Tb^{3+} ion; $[Tb^{3+}] = 6 \times 10^{-4}$ mol/L

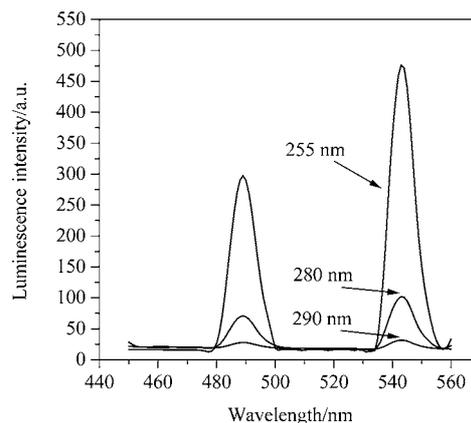


图 4 激发波长对 Tb^{3+} 离子荧光强度的影响

Figure 4 The influence of exciting wavelength on the fluorescence intensity of Tb^{3+} ion

The concentration of TP-4 was 1 g/L, $[Tb^{3+}] = 6 \times 10^{-4}$ mol/L

当激发波长为 255 nm 时, Tb^{3+} 离子荧光强度随聚合物溶液浓度的变化将既有天线效应又有微环境效应, 因此其荧光强度的增加值将更大. 结果如图 5 curve 1 所示, 随着聚合物溶液浓度提高, Tb^{3+} 离子荧光强度在开始阶段增强, 当聚合物溶液浓度达到 1 g/L 时, 达到最大, 其最大值比最初增加了 60 倍, 远大于激发波长为 290 nm 时的 14 倍. 但与用 290 nm 激发不同的是, Tb^{3+} 离子荧光强度在聚合物溶液浓度为 1 g/L 时达到最大, 然后快速降低, 这主要是由于当聚合物形成聚集体后, 苯环的局部浓度增加, 其自淬灭的几率增加, 这将会降低苯环传递给 Tb^{3+} 离子的能量, 从而降低了 Tb^{3+} 离子

的荧光强度. 苯环的自淬灭可以从苯环自身的荧光变化得到证实, 如图 5 curve 2 所示, 苯环自身荧光的变化与 Tb^{3+} 离子的荧光变化相同.

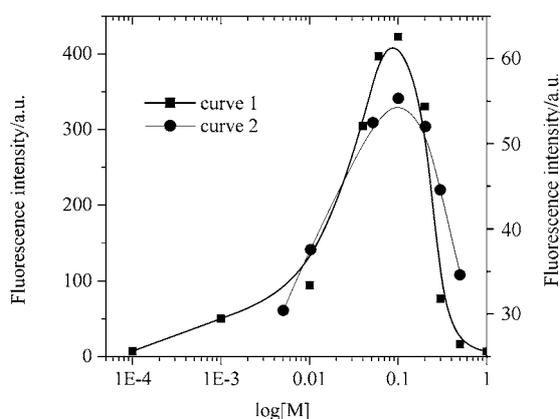


图 5 聚合物 TP-4 浓度对苯环(curve 1)及 Tb^{3+} 离子(curve 2) 荧光强度的影响

Figure 5 Influence of TP-4 concentration on the fluorescence intensity of phenyl (curve 1) and Tb^{3+} ion (curve 2)

$$\lambda_{\text{ex}}=255 \text{ nm}, [Tb^{3+}]=6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

3 结论

通常情况下, Tb^{3+} 离子在水溶液中的荧光强度非常弱, 几乎无法测定, 在 Tb^{3+} 离子水溶液中加入疏水缔合水溶性聚合物 P(AM-co-PEBA)后, Tb^{3+} 离子荧光强度大大的增强了. 这一方面是由于聚合物的疏水作用及羧基的络合作用, 降低了 Tb^{3+} 离子络合水个数. 另一方面, 聚合物含有紫外光捕获基团, 通过苯环的“天线效应”与 Tb^{3+} 离子进行能量传递, 进一步提高了 Tb^{3+} 离子的荧光强度. 聚合物对 Tb^{3+} 离子的荧光增强与聚合物中

PEBA 的含量及结构相关, PEBA 含量增加或以微嵌段结构存在, Tb^{3+} 离子荧光增强明显. 本文所用聚合物虽最大吸收波长较短, 但这类聚合物的合成方法可为设计能量捕获装置或光学放大装置提供另一种途径.

References

- 1 Tang, B.; Jin, L. P.; Zheng, X. J.; Zhu, L. Y. *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *55*, 1731.
- 2 Tapia, M. J.; Burrows, H. D.; Emilia, M. D. G.; Azenha, M.; da Graca Miguel, M.; Pais, A. A. C. C.; Sarraguca, J. M. G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6966.
- 3 Johansson, M. K.; Cook, R. M.; Xu, J.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16451.
- 4 Hayes, A. V.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 114.
- 5 Steemers, F. J.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. W.; van der Tol, E. B.; Verhoeven, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9408.
- 6 Kawa, M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286.
- 7 Petoud, S.; Cohen, S. M.; Bünzli, J. C. G.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13324.
- 8 Zhu, L. Y.; Tong, X. F.; Li, M. Z.; Wang, E. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2461.
- 9 Cross, J. P.; Lauz, M.; Badger, P. D.; Petoud, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16278.
- 10 Zhang, Y. X.; Wu, F. P.; Li, M. Z.; Wang, E. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22255.
- 11 Klein, J.; Conrad, K. D. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1635.
- 12 Horrocks, W. D.; Sudnick, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334.
- 13 Horrocks, W. D.; Sudnick, D. R. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 384.

(A0807155 Cheng, F.; Lu, Z.)