

聚乙烯吡咯烷酮水溶液荧光光谱特性的研究^{*}

陈旭东, 王新波

(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了 pH 值、加热、无机离子对聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 荧光光谱特性的影响。结果表明, 在 pH=5 的 PVP 特征酸度时, PVP 水溶液荧光强度较小, 加入酸或碱以后, 荧光强度增强。无论酸性还是碱性 PVP 溶液, 加热都能增强 PVP 的荧光强度。这是因为 PVP 水溶液在加热时, 部分吡咯烷酮环会开环破坏 PVP 的分子结构。无机阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 使 PVP 的荧光增强。而 Fe^{3+} 等过渡金属离子则使 PVP 的荧光强度减弱, 这归因于过渡金属离子和 PVP 的分子碰撞淬灭过程以及过渡金属离子上的成单电子的顺磁性, 加速 PVP 的体系间窜越。

关键词: PVP; 荧光强度; 无机离子, 淬灭

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 03-0054-04

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 是一种十分重要的水溶性高分子聚合物, 它不仅具有优异的溶解性、化学稳定性、成膜性、生理惰性、黏接能力和保护作用, 而且还可与许多无机、有机、高分子化合物结合而形成多种具有独特功能的、其他化合物不可比拟的新型精细化学品^[1]。人们利用黏度法、光散射、等方法研究了 PVP 的水溶液行为及其与其他水溶性高分子、表面活性剂的相互作用^[2-4] 以及 PVP 作为稀土发光材料或是半导体纳米发光材料的表面修饰剂, 用来控制其它发光材料的粒子大小及表面形态^[5,6], 而有关系统研究聚乙烯吡咯烷酮的荧光光谱特性及其影响因素的文献报道较少。进一步探讨介质对 PVP 荧光特性的影响, 有利于了解介质及其相关添加剂对 PVP 体系光谱性质的影响。因此, 本文研究了 pH 值、无机离子及加热条件对 PVP 荧光特性的影响, 并利用荧光光谱探讨强酸、强碱介质中以及加热条件下 PVP 的化学反应。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

三氯化铁, 氯化锌均为分析纯试剂 (汕头市光华化学厂); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), $K=30$ (杭州胜华高分子材料厂); 氯化亚铁: 分析纯 (台山粤侨试剂塑料有限公司); 实验用水经离子交换后再二次蒸馏纯化。

1.2 仪器

荧光测定采用岛津 RF-5000 荧光分光光度计,

具体参数为: 激发波长: 300 nm; 扫描速度: slow; split: 5 nm。

1.3 溶液配制

把各无机物分别用蒸馏水配成浓度为 8×10^{-3} mol/L 的溶液, PVP 配成 1.5×10^{-6} mol/L 的水溶液, 测试前将上述两种溶液按体积比为 1:1 混匀, 另用蒸馏水配 pH 值在 1~14 之间的溶液, 测试前将它们与 PVP 溶液混匀, 在激发波长为 300 nm, 各相应发射波长处测量试液的荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 PVP 荧光光谱的影响

PVP 的荧光光谱如图 1 所示, PVP 的最大激发峰在 300 nm 左右, 因此本文选择 300 nm 作为激发波长, 测定其荧光发射光谱。PVP 在不同 pH 水溶液条件下的荧光光谱数据如表 1 所示。

由表 1 可以看到, pH=5 时为 PVP 的特征酸度, 即未加酸碱时的溶液 pH 值。从表 1 可以看出, 加入酸以后, 随着 pH 值的降低, 荧光峰位置向短波方向移动, 荧光峰升高; 而加入碱后, 随着 pH 的升高, 荧光峰向长波方向移动, 且峰高也变高。这是因为在加入酸和碱后, PVP 上的烷酮氧和 N 原子与 H^+ 或 OH^- 作用, 其相互作用使非键电子对的电子云发生偏移, 使 $\text{S}_1 \sim \text{T}_1$ 体系间窜跃减小, 量子产率增大, 故荧光在加入酸碱后会有不同程度的增强。然而, 当 $\text{pH} < 1$ 时, 荧光峰峰高会有一个突然降低过程, 这是因为在极低 pH 时, 溶液为强

* 收稿日期: 2003-11-20

基金项目: 广东省自然科学基金团队资助项目 (20003038)

作者简介: 陈旭东 (1966 年生) 男, 博士, 副教授, E-mail: cescxd@zsu.edu.cn

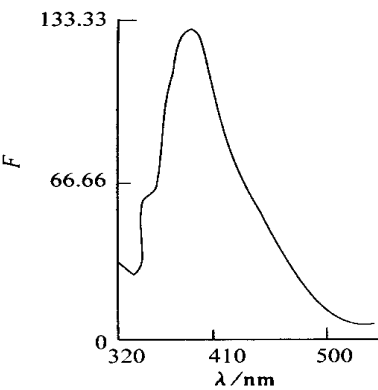


图 1 7.5×10^{-7} mol/L PVP 水溶液的荧光光谱图
Fig 1 Fluorescence spectra of PVP aqueous solution

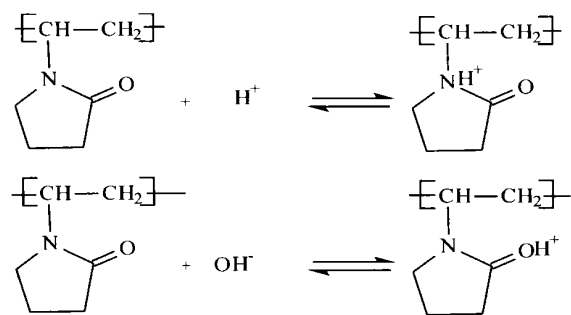
表 1 PVP 在不同 pH 值水溶液条件中的
荧光光谱数据¹⁾

Tah 1 Fluorescence spectral data of PVP aqueous
solutions with different pH

pH 值	λ_{em}/nm	F
5	380.8	131.77
3	377.6	271.04
1	377.6	250.56
< 1	377.6	180.92
7	382.6	325.00
9	385.6	303.80
13	388.8	303.80
> 13	384.0	107.20

1) $\lambda_{ex}=300\text{ nm}$; PVP 浓度: $7.5\times 10^{-7}\text{ mol/L}$

酸性, 分子中吡咯烷酮环上的 N 原子带正电荷, 相应降低了 C=O 双键上的电子密度; 而 $pH>13$ 时, 溶液为强碱性, PVP 分子的羰基转变为烯醇结构, 这两种情况都会导致 PVP 的荧光强度变弱。



2.2 加热对 PVP 水溶液荧光光谱的影响

由于 PVP 对酸碱的敏感性, PVP 的水溶液的 pH 值为 5 而显酸性, 我们对 PVP 在强酸、强碱加热条件下的荧光光谱进行了研究, 以考察 PVP 在

酸碱中的热稳定性。本文测定了 PVP 溶液在 70 ℃ 加热不同时间的荧光光谱数据 (表 2)。

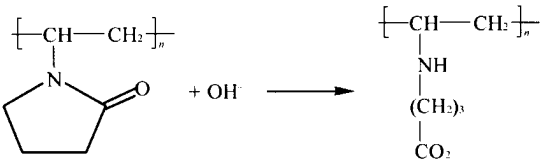
表 2 PVP 在酸性及碱性水溶液中加热条件下
荧光光谱数据¹⁾

Tah 2 Fluorescence spectral data of PVP aqueous
solution heated for various times

t/min	酸性溶液(pH= 1)		碱性溶液(pH= 13)	
	λ_{em}/nm	F	λ_{em}/nm	F
0	384.0	176.8	417.6	279.2
10	388.8	176.8	430.4	406.2
20	390.4	180.9	428.8	459.4
30	388.8	185.0	425.6	492.2
40	388.8	189.1	427.2	500.4
50	390.4	193.2	427.2	537.3
60	384.0	197.3	430.4	545.5

1) PVP 浓度: $4\times 10^{-7}\text{ mol/L}$

由表 2 可知, 无论酸性还是碱性 PVP 溶液, 加热都能增强 PVP 的荧光强度。随着加热时间变长, 酸性 PVP 溶液的荧光强度增长较为缓慢且增加幅度较小; 而 PVP 的碱性溶液在加热后荧光强度的增加较快且增加幅度较大, 并且 PVP 碱性溶液加热后其荧光峰的位置有较大蓝移。这是因为 PVP 水溶液在加热时, 部分吡咯烷酮环会开环破坏 PVP 的分子结构^[7], 其化学反应如下所示:



以上的化学反应, 导致 PVP 的荧光光谱发生较大变化。同时, 从表 2 可以知道, PVP 在酸性溶液中较碱性溶液中的稳定好, 这也是工业上对 PVP 产品的 pH 值有严格的要求, 且一般都控制 pH 值在 3~7 范围内的原因。

2.3 无机离子对 PVP 荧光光谱的影响

在实验条件下, 研究的几种无机阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 使 PVP 的荧光增强, 结果如表 3 所示。

从表 3 看出, 几种无机阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 使 PVP 的荧光增强能力依 $SO_4^{2-}<Cl^- \sim PO_4^{3-}$ 次序递增, 这可能由于无机阴离子与 PVP 作用, 导致 PVP 电子云密度发生变化, 从而使荧光强度增强。

Fluorescence Spectra of Poly (vinylpyrrolidone) in Aqueous Solution

CHEN Xu dong , WANG Xin bo

(Institute of Polymer Science, Sun Yet sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Effect of pH, heating, inorganic ion on the fluorecence spectra of poly (vinylpyrrolidone) in aqueous solution were studied. The fluorescence intensity of PVP is relatively low at the characteristic acidity of PVP (pH=5) ; however, it increases by adding acid or alkali. The increase of fluorecence intensities of PVP during heating was due to the ring opening reaction of PVP. The hyperchromic phenomena of inorganic anions and quenching effect of transition metal ions on the fluorescence spectra of PVP were observed. The quenching effects of Fe (III) on the fluorescence spectra of PVP were attributed to the molecule impact quenching between PVP and mental ions, and the paramagnetism of monoelectron in transition metal ions.

Key words: poly (vinylpyrrolidone); fluorecence intensity; inorganic ions; quenching

(上接第 53 页)

参考文献:

[1] 张侃,张黎明. 乙烯基吡咯烷酮/磺酸甜菜碱两性单体共聚物凝胶的溶胀行为[J] . 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(5): 65— 67.

[2] COHEN-ADDAD J P. Physical properties of polymeric gels [M] . New York: John Wiley, 1996.

[3] DEROSI D, KAJIWARA K, OSADA Y, et al. Polymer gels [M] . New York: Plenum, 1991.

[4] WANG K H, CHOI M H, KOO C M, et al. Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation[J] . J Polym Sci(B): Polymer Physics, 2002, 40(14): 1454— 1463.

[5] MITCHELL C A, KRISHNAMOORTI R. Rheological properties of diblock copolymer/layered silicate nanocomposites [J] . J Polym Sci(B): Polymer Physics, 2002, 40(14): 1434— 1443.

[6] KABRA B G, GEHRKE S H, HWANG S T. Modification of the dynamic swelling behavior of poly (2-hydroethyl methacrylate) in water[J] . J Appl Polym Sci, 1991, 42: 2409.

[7] ALFREY T, GURNEE E F, LLOYD W G. Diffusion in glassy polymer[J] . J Polym Sci, 1966, C12: 249.

Swelling Properties of Polyelectrolyte/Clay Hybrid Hydrogel

WANG Yi, ZHANG Li ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new polyelectrolyte hydrogel and its hybrid hydrogel with the Laponite clay were prepared, and their swelling properties were investigated. In comparison with pure polyelectrolyte hydrogel, the hybrid hydrogel containing the clay has enhanced swelling ability and increased pH sensitivity. The swelling mechanism of these hydrogels was found to follow the Fickian diffusion mode.

Key words: hybrid hydrogel; swelling kinetics; pH sensitivity; polyelectrolyte hydrogel; clay