

## He-Ne 激光诱导光聚合体系中染料褪色行为的研究\*

冯敏辉 余孟成 梁兆熙

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

**摘要** 研究了 He-Ne 激光诱导丙烯酰胺增感体系中噻嗪染料的光褪色行为与染料的结构、浓度, 以及胺的结构、浓度和单体浓度的关系. 在不同反应物的浓度下, 亚甲基蓝的褪色反应均为一级反应. 聚合速率 ( $R_p$ ) 与染料的褪色速率 ( $R_f$ ) 有较复杂的关系, 在一定条件下符合  $R_p \propto R_f^{1/2}$  关系.

**关键词** He-Ne 激光, 褪色速率, 噻嗪染料, 胺, 丙烯酰胺

**分类号** O631.5

前文曾研究了 He-Ne 激光诱导丙烯酰胺 (AM) 增感体系光聚合反应动力学<sup>[1]</sup>, 其中增感体系为亚甲基蓝 (MB) - 胺 (A). 在光照激发下, MB 通常与 A 经分子间电荷转移和质子转移形成无色染料 (LTH) 和 A 的孤电子自由其<sup>[2,3]</sup>, 前者与 O<sub>2</sub> 作用生成半醌式自由基 (STH·) 和 ·OH. 本文进一步研究了聚合体系中染料的褪色行为和测定了不同条件下 MB 的褪色速率 ( $R_f$ ). A 的给电子能力对 MB 的  $R_f$  有显著影响, 不同的噻嗪染料 (Th) 其  $R_f$  也有不同. 当增感体系为 MB-三乙醇胺 (TEOA) 时, 增加 TEOA 或 MB, AM 的浓度均可使  $R_f$  增加. 在不同反应物的浓度下, MB 的褪色反应均为一级反应. 聚合速率 ( $R_p$ ) 与  $R_f$  有较复杂的关系, 在一定条件下符合  $R_p \propto R_f^{1/2}$  关系.

### 1 实验

1.1 试剂 硫堇 (TH)、天青 A (AzA)、天青 B (AzB)、MB、二乙胺 (DEA)、丙胺 (PA)、丁胺 (BA)、异丁胺 (*i*-BA)、乙醇胺 (EOA)、二乙醇胺 (DEOA) 和 TEOA, 均为 A. R. 试剂; AM 为 C. P. 试剂, 用苯-甲醇 (10:1 体积比) 混合溶剂重结晶 2 次, m. p. 为 84~85°C.

#### 1.2 实验条件

(1)  $R_f$  的测定 将一定浓度的样品水溶液置于 1cm 厚的石英比色皿中, 以 He-Ne 激光辐射, 样品处的入射光强 ( $I_0$ ) 为 2.0mW/cm<sup>2</sup>, 以不同辐射时间 ( $t$ ) 测定样品在 632.8nm 处的吸收值 ( $A$ ). 作  $A \sim t$  曲线, 根据下式求算  $R_f$ :

收稿日期: 1993-04-01

\* 国家自然科学基金资助项目

$$R_f = -\frac{d[TB]}{dt} = -\frac{d(A/\epsilon l)}{dt} = -\frac{1}{\epsilon l} \cdot \frac{dA}{dt}$$

式中  $l$  为比色皿的厚度,  $\epsilon$  为摩尔消光系数.

(2)  $R_p$  的测定 在 He-Ne 激光辐射下用自动记录膨胀计<sup>[4]</sup>测定和记录单体转化率- $t$  曲线, 聚合温度  $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , 样品处的  $I_0$  为  $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$ .  $R_p$  由下式求算:

$$R_p = \frac{\pi r^2 [M]_0}{(1/d_M - 1/d_P) \times 10} \cdot \frac{1}{W} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta t}$$

式中,  $[M]_0$  为单体起始浓度;  $r$  为膨胀计针筒半径, cm;  $d_M$  和  $d_P$  分别为  $30^\circ\text{C}$  时单体和聚合物的密度 (1.105 和 1.433);  $W$  为单体重量, g;  $\Delta h$  为膨胀计针筒高度的变化, mm.

(3) 吸收光谱的测定 蒸馏水作参比, 用岛津 UV-240 型分光光度计 (日本) 测定.

(4) 荧光光谱的测定 蒸馏水作参比, 用日立 850 型荧光分光光度计 (日本) 测定.

## 2 结果与讨论

2.1 A 对 MB 褪色反应的影响 研究了不同类型的 A 对 MB 褪色反应的影响, 其结果见表 1. 不同的 A 对其荧光强度  $F$  影响不大, 说明 A 的加入不影响 MB 分子间的缔合平衡<sup>[5]</sup>, 但对  $R_f$  影响很大. 在同一类胺中, 三级胺的活性最大, 二级胺次之, 一级胺活性最小, 顺序为  $\text{DEA} > \text{PA} \approx \text{BA} \approx i\text{-BA} > \text{TEOA} > \text{DEOA} > \text{EOA}$ .

表 1 胺对 MB 的  $F$  和  $R_f$  的影响

Tab.1 Effect of amines on the  $F$  and  $R_f$  of MB

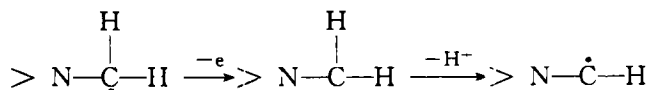
胺类	$F$	$R_f \times 10^{10}$	胺类	$F$	$R_f \times 10^{10}$
/	0.42	/	DEA	0.44	67.3
EOA	0.45	7.07	PA	0.44	23.0
DEOA	0.44	12.1	BA	0.44	22.7
TEOA	0.44	13.0	$i$ -BA	0.44	22.2

$$[\text{MB}] = 4.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}, [\text{AMINE}] = 8.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}, \lambda_x 662 \text{nm}, \lambda_m 682 \text{nm}$$

一般认为噻嗪染料的光氧化还原反应经历以下过程<sup>[2]</sup>:



在此增感体系中, A 是作为给电子体, 其与激发态染料之间的电荷转移和质子转移反应 (式 2, 3) 是反应的控制步骤. 此时产物  $\text{A} \cdot$  首先由 N 原子上的孤对电子失去一个电子, 然后邻近的  $\alpha$ -碳原子失去一个质子而生成胺的孤电子自由基<sup>[6]</sup>:



因此光氧化还原过程的难易因 A 的结构而异, 实验结果正好说明 MB 的  $R_f$  取决于 A 给电子能力的大小.

当固定 TEOA 作为 A, 改变 TEOA 的浓度时, 发现随  $[\text{TEOA}]$  的增大,  $R_f$  变大.  $\ln A_0/A_t \sim t$  曲线呈线性关系(图略), 表明 MB 的褪色反应符合一级反应规律. 由各直线的斜率可求得 MB 的褪色速率常数 ( $k_f$ ), 见表 2.

表 2  $[\text{MB}]$ ,  $[\text{TEOA}]$  和  $[\text{AM}]$  对  $R_f$  的影响Tab. 2 Effect of  $[\text{MB}]$ ,  $[\text{TEOA}]$  and  $[\text{AM}]$  on  $R_f$ 

试剂	浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$R_f \times 10^{10}$ $/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_f \times 10^5$ $/\text{s}^{-1}$	条 件
TEOA	$1.0 \times 10^{-4}$	3.8	2.9	$[\text{MB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$
	$1.7 \times 10^{-3}$	7.1	6.1	
	$1.0 \times 10^{-2}$	9.9	8.3	
MB	$1.0 \times 10^{-5}$	2.3	23.0	$[\text{TEOA}] = 6.8 \times 10^{-2} \text{mol/L}$
	$1.0 \times 10^{-5}$	15.4	20.0	
	$4.0 \times 10^{-5}$	76.9	22.0	
AM	$9.8 \times 10^{-3}$	27.0	6.7	$[\text{MB}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ $[\text{TEOA}] = 8.6 \times 10^{-2} \text{mol/L}$
	1.0	522	110	
	2.0	577	175	

2.2 染料对  $R_f$  的影响 Th 染料中的 MB, TH, AzA 和 AzB 在给电子体 TEOA 的存在下均可引发 AM 聚合, 表 3 结果表明其  $\lambda_{\text{max}}$  随染料的甲基取代程度的增加而逐渐红移, 而  $R_f$  则随之而逐渐减小, 这可归因于甲基化可使 Th 分子共轭体系中 N 原子上的电荷密度增加而降低染料的光还原能力.

当染料为 MB 时, 改变不同  $[\text{MB}]$ ,  $[\text{Dye}] = 4.0 \times 10^{-5}$ ,  $[\text{TEOA}] = 8.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  同样可得到相应的  $A \sim t$ . 由表 2 可见随着  $[\text{MB}]$  增加,  $R_f$  增大. 以  $\ln A_0/A_t$  对  $t$  作图, 呈明显的线性关系(图略), 说明 MB 的褪色反应是一级反应, 因此  $R_f$  与 MB 起始浓度无关.

2.3 AM 增感体系的  $R_f$  在 AM 增感体系中, 随  $[\text{AM}]$  的增加,  $R_f$  也增加. 同样  $\ln A_0/A_t \sim t$  也呈线性关系(图略). 在增感体系中  $[\text{AM}]$  的变化不仅影响 MB 的  $R_f$ , 而且直接影响了  $R_p$ ,  $R_p$  随  $R_f$  增加而增大. 但是  $R_p$  与  $R_f$  的关系比较复杂<sup>[7]</sup>, 在一定条件下, 符合  $R_p \propto R_f^2$  关系, 见表 4.

表 3 不同的噻嗪染料的  $\lambda_{\text{max}}$  和  $R_f$ Tab. 3  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $R_f$  of thiazine dyes

染料	$\lambda_{\text{max}}$	$R_f/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
TH	607	31.0
AzA	641	23.5
AzB	656	14.6
MB	661	13.0

表 4  $R_p$  与  $R_f$  的关系  
Tab. 4 Relation of  $R_p$  to  $R_f$

[MB] /mol · L <sup>-1</sup>	$R_f \times 10^{10}$ /mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>	$R_p \times 10^6$ /mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>	$R_p / [M] R_f^{1/2}$
$1.0 \times 10^{-6}$	2.3	7.96	0.262
$1.0 \times 10^{-5}$	15.4	20.8	0.265
$4.0 \times 10^{-5}$	76.9	45.7	0.261

[M] = 2.0 mol/L, [TEOA] =  $6.8 \times 10^{-2}$  mol/L

### 参 考 文 献

- 1 Feng Minhui, et al. The Photopolymerization Kinetics of Photosensitized Acrylamide System Induced by He-Ne Laser. Chinese J of Polym Sci, 1991, 9 (1): 24
- 2 Saul G Cohen, et al. Photoreduction by Amines. Chem Rev, 1973, 73: 141
- 3 Bonneau R, et al. Photochem and Photobiol, 1973, 17: 313
- 4 陈用烈等. 自动记录膨胀计的设计和应用. 中山大学学报 (自然科学版), 1983, 3: 144
- 5 何宜等. He-Ne 激光诱导甲苯胺蓝——三乙醇胺体系光褪色动力学. 中山大学学报 (自然科学版), 1991, 30 (3): 52
- 6 Masao K, Effect of Amine Structure on the Photopotential Induced by Dye/Polyamine Systems. Makromol Chem 1978, 179: 1277
- 7 Chabered S, et al. Dye - Sensitized Photopolymerization Processes. I. The Thionine - Nitrilotripropionamide - Acrylamide System. J Phys Chem, 1965, 69 (2): 641

## Study on the Photofading Behaviour of Thiazine Dyes in the Photopolymerization System Induced by He-Ne Laser

Feng Minhui\* Yu Mengcheng Liang Zhaoxi

**Abstract** The photofading behaviour of thiazine dyes in sensitized acrylamide system induced by He-Ne laser has been investigated. It is found that the photofading reaction of dyes is related to the structure of dyes and amines, and the concentrations of dyes, amines and monomer. In different concentrations of reactants, the photofading reaction of methylene blue is conformed to the first order reaction. Relation of the polymerization rate ( $R_p$ ) to the photofading rate ( $R_f$ ) is rather complex. In some conditions, they are in coincidence with the equation of  $R_p \propto R_f^{1/2}$ .

**Keywords** He-Ne laser, photofading rate, thiazine dye, amine, acrylamide

\* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275