

胺对He-Ne激光诱导亚甲蓝增感丙烯酸酰胺聚合的影响

梁兆熙 余孟成* 何宜
(高分子研究所)

摘 要

本文以He-Ne激光诱导,在亚甲蓝-胺增感体系的存在下,对丙烯酸酰胺水溶液的聚合反应进行了研究,测定了亚甲蓝的光褪色速率、光褪色量子产率、聚合速率、聚合速率常数、单体消耗量子产率、聚合物生成量子产率、聚合物分子量和链转移常数。这些参数与胺的结构相关。胺在光诱导过程中形成的自由基不仅能够引发链反应,且在聚合过程中还起着链转移剂的作用。

关键词 亚甲蓝,胺,丙烯酸酰胺,He-Ne激光器,光褪色,光聚合

近年来激光技术应用在高分子领域十分活跃^[1],其中,He-Ne激光器性能较稳定,发射波长与噻嗪染料最大吸收波长较匹配。亚甲蓝(MB)是噻嗪染料的一种,在可见光诱导下对乙烯类单体的引发聚合已做了一些研究^[2]。本文应用MB与不同结构特性的胺作为增感体系,在He-Ne激光诱导下对丙烯酸酰胺(AM)进行聚合反应。体系的光氧化还原和光聚合行为与胺的给电子能力密切相关,同时,胺既参与链引发反应,也起着链转移剂的作用。

1 实 验

1.1 试 剂

AM, c. p. 级,用乙酸乙酯-甲醇(10:1)重结晶2次, m. p. 84~85°C; 二乙胺(DEA)、二乙醇胺(DEOA)、三乙醇胺(TEOA)和乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA), A. R. 级; 乙醇胺(EOA)、丙胺(PA)和丁胺(BA), c. p. 级,蒸馏纯化, b. p. 分别为171~172、48~49和77~78°C。

1.2 仪 器

紫外-可见分光光度计, 岛津UV-240(日本); 自动记录膨胀计, 自装^[3]; He-Ne

本文1989年4月25日收到
国家自然科学基金资助项目
• 1988届硕士生

激光器, 中山大学物理学系激光研究室生产。

1.3 实验方法、条件和数据处理

1.3.1 MB 光褪色速率(R_f)和光褪色量子产率(ϕ_f)的测定 将给定浓度的MB-amine水溶液置于10 mm厚度的比色石英皿中, 以He-Ne激光辐射, 样品处入射光强(I_0)为 1.4×10^{-8} Einsteins/L·s, 以不同辐射时间(t)测定最大吸收波长(λ_{\max})的吸收值(A), 重复5次, 取平均值, 作 $A-t$ 曲线, 根据下式求算 R_f 和 ϕ_f

$$R_f = -\frac{d[\text{MB}]}{dt} = -\frac{d[A/\epsilon \cdot l']}{dt} = -\frac{1}{\epsilon \cdot l'} \frac{dA}{dt} \text{ (mol/L} \cdot \text{s)}$$

式中, ϵ 为摩尔吸收系数, l' 为石英皿厚度;

$$\phi_f = R_f/I_a$$

I_a 为吸收光强 (Einsteins/L·s)。

1.3.2 聚合速率(R_p)测定 给定浓度的MB-amine-AM水溶液在 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 下以He-Ne激光辐射, $I_0 = 2.6 \times 10^{-8}$ Einsteins/L·s, 单体转化率($c\%$)- t 用自动记录膨胀计测定, 在 30°C 下, 单体密度为1.105, 聚合物密度为1.433, 根据文献[3]计算 R_p 。

1.3.3 聚合物分子量(\bar{M}_n)测定 将光聚合反应所得聚合物用大量异丙醇沉淀, 重溶再沉淀, 真空干燥, 恒重, 溶于1 N NaCl 水溶液, $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 下用乌氏粘度计测定特性粘度($[\eta]$), 以下式^[4]求 \bar{M}_n : $[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.66}$ 。

1.3.4 链转移常数(C_A)求算 通过下式作图求出

$$1/\bar{X}_n = 1/(\bar{X}_n)_0 + C_A \cdot [\text{amine}]/[\text{AM}]$$

1.3.5 单体消耗量子产率(ϕ_m)和聚合物生成量子产率(ϕ_p)的求算

$$\phi_m = R_p/I_a, \quad \phi_p = \phi_m/\bar{X}_n$$

1.3.6 诱导期(t_i)测定 由 $c\%-t$ 曲线求得。

2 结果与讨论

MB 是阳离子染料, 受光激发与给电子体发生光还原褪色反应。胺作为给电子体在光还原过程可以与激发态染料形成电荷转移激发络合物, 继而在 $\alpha\text{-C}$ 上发生质子和电子转移形成孤电子自由基^[5]。MB在光还原过程中形成的无色染料(LD)也在 O_2 的存在下形成醌式自由基($\text{SD}\cdot$)^[2]: $\text{LD} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SD}\cdot + \text{HO}\cdot$ 。这些自由基均可参与对AM链引发。因此, 体系的光还原和光聚合反应除了依赖于MB的增感性质之外, 还与胺的结构特性和用量密切相关。

2.1 光源与增感体系的光谱特性

MB在AM水溶液中 λ_{\max} 在不同的胺的存在下大致相同, 仅有 $\pm 2\text{nm}$ 左右的变化。 λ_{\max} 与He-Ne激光发射波长(λ_{ex})相比较, MB增感体系中胺以TEOA为例, MB-TEOA-AM水溶液的摩尔吸收系数在 λ_{\max} 处(ϵ_{661})和在 λ_{ex} 处($\epsilon_{632.8}$)之比达0.86(见表1), 可见MB增感体系的 λ_{\max} 与光源 λ_{ex} 比较相匹配。

表 1 光源和MB增感体系光谱特性

Tab.1 The spectral characteristics of the light source and MB sensitized systems

He-Ne laser	MB-TEOA-AM system			
	$\lambda_{ex}(nm)$	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{661}	$\epsilon_{632.8}$
632.8	661	4.2×10^4	3.6×10^4	0.86

2.2 胺的结构特性对光氧化还原和光聚合行为的影响

MB-amine 光还原反应过程中,胺的给电子能力愈大,光色褪速率愈快,这可用 R_f 和 ϕ_f 定量表征。烷基是推电子基团,因而对于烷基胺来说,二级胺(DEA)的 R_f 和 ϕ_f 比一级胺(PA和BA)要大。同样,对于乙醇胺, R_f 和 ϕ_f 也是三级胺(TEOA) $>$ 二级胺(DEOA) $>$ 一级胺(EOA)。光还原速率增加,生成自由基的速率也加快,所以 $c\%$ 和 R_p 也随上述胺的级数增加而增大(表2和图1)。

胺化合物烷基上的不同取代基会直接影响胺的给电子能力,这对体系的光还原和光聚合反应也带来影响。以二级胺DEA、DEOA和三级胺EDTA相比较,DEOA的 β -次甲基连有拉电子的OH,EDTA的2个氮原子上的2个次甲基连有拉电子能力更强的COOH(COO⁻),由于诱导效应,胺分子的给电子能力DEA $>$ DEOA $>$ EDTA,因此 R_f 、 ϕ_f 、 R_p 、 $c\%$ 、 ϕ_m 、和 ϕ_p 也随这些胺的排列顺序依次降低, \bar{M}_n 依次升高(表2,图1、2)。

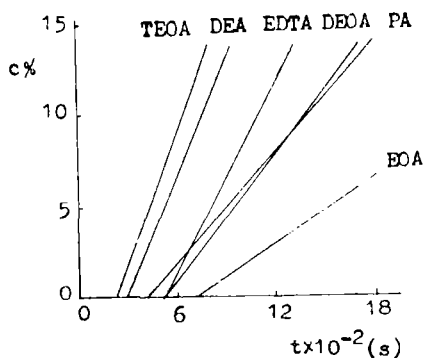


图 1 MB-amines体系增感AM光聚合 $c\%-t$ 曲线

Fig.1 $c\%-t$ curves of photopolymerization of AM sensitized by MB-amine systems $[MB] = 1.00 \times 10^{-4}M, [AM] = 2.00M, [amine] = 2.00 \times 10^{-2}M(N)$

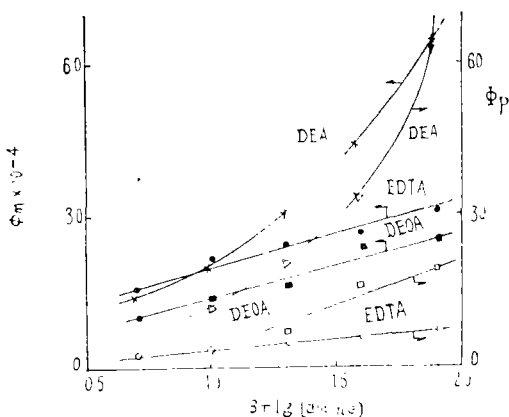


图 2 ϕ_m 和 ϕ_p 与 $\log[amine]$ 关系曲线
Fig.2 Plots of ϕ_m and ϕ_p vs. $\log[amine]$ (条件见图 1)

研究结果同时表明,胺化合物也是链转移剂, C_4 大小与胺分子同链自由基形成过渡态的难易有关⁽⁶⁾,AM链自由基带有吸电子酰胺基团,容易与给电子能力较强的胺分

子形成较稳定的络合过渡态, 因此TEOA、DEOA和EOA的 C_A 值依次降低。TEOA与EDTA同是三级胺, 但如上面所述, 后者的给电子能力较差, 所以 C_A 值较低, \bar{M}_n 较高 (表2)。

表2 胺对光色褪和光聚合参数的影响

Tab.2 Influence of amines on the photofading and photopolymerization parameters

Amines	$R_f \times 10^9$ (mol/L.s)	$\phi_f \times 10^2$	$t_i \times 10^{-2}$ (s)	$R_p \times 10^4$ (mol/L.s)	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$C_A \times 10^6$	n
BA	2.27	7.6	4.2	1.80			
PA	2.23	7.4	4.2	1.80			
DEA	6.73	22.0	3.0	4.25	1.0	0.98	0.57
EOA*	0.70	2.3	7.2	0.98	2.2	0.18	0.83
DEOA	1.21	4.0	5.4	2.24	2.1	1.10	0.48
TEOA	2.03	6.8	2.4	4.56	1.0	2.10	0.40
EDTA	0.20	0.7	5.4	3.32	3.6	0.30	

$R_f, \phi_f, [MB]=4.00 \times 10^{-5}M, [amine]=8.00 \times 10^{-3}M$

Others, $[MB]=1.00 \times 10^{-4}M, [amine]=2.00 \times 10^{-2}M, [AM]=2.00M$

* $[EOA]=8.00 \times 10^{-2}M$

2.3 胺的浓度对光聚合反应的影响

胺浓度增加, 增感体系的还原加快, 体系的自由基浓度增加, 链引发速率加快, 因而 R_p, ϕ_m 和 ϕ_p 增大, \bar{M}_n 下降。胺是链转移剂, 其浓度增加有利于链自由基向其链转移, 也导致 \bar{M}_n 下降 (图2~4)。

He-Ne激光诱导MB-amine 增感AM光聚合反应, 其表观动力学方程式为

$$R_p = k_p [AM]^a [MB]^b [amine]^n$$

按式子求得n, 发现随着 C_A 增加n有下降的趋势 (表2)。

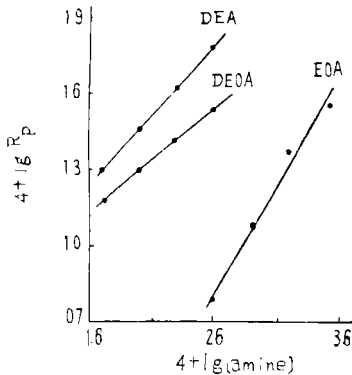


图3 R_p 与 $\log[amine]$ 关系曲线
Fig.3 Plots of R_p vs. $\log[amine]$
(条件见图1)

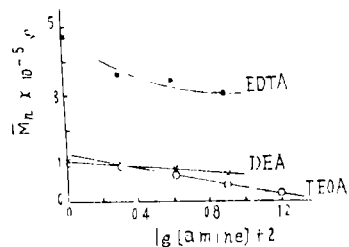


图4 \bar{M}_n 与 $\log[amine]$ 关系曲线
Fig.4 Plots of \bar{M}_n vs. $\log[amine]$
(条件见图1)

参 考 文 献

- [1] Decker C et al., *Eur. Polym. J.*, 20(1984), 8, 753
- [2] Chen C S H, *J. Polym. Sci.*, A3 (1965), 1107~1170, 1807~1823
- [3] 陈用烈等, 中山大学学报(自然科学版), 1983, 3, 114
- [4] Suen T J et al., *J. Polym. Sci.*, 31(1958), 481
- [5] Saul G Cohen et al., *Chem. Rev.*, 73(1973), 41
- [6] Odian G, *Principles of Polymn.*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970, 215

Influences of Amines on Methylene Blue Sensitized Polymerization of Acrylamide Induced by He-Ne Laser

Liang Zhaoxi* Yu Mengcheng He Yi

Abstract

The polymerization of acrylamide aqueous solution induced by He-Ne laser in the presence of methyl blue(MB)-amines as the sensitizing system has been investigated. The photofading rate and photofading quantum yield of MB, the polymerization rate and rate constants, the quantum yield for monomer consumption and polymer formation, molecular weights of polymers, and chain transfer constants have been measured. These parameters are related to the amine structures. In photoinduced process, the radicals generated from amine molecules not only act as initiators for the chain polymerization, but also as chain transfer agents in the polymerization.

Keywords methylene blue, amines, acrylamide, He-Ne laser, photopolymerization, photofading

* Institute of Polymes Science