

# He-Ne 激光诱导甲苯胺蓝-三乙醇胺 体系光褪色动力学

——丙烯酰胺的协同效应

何 宜 何伟强\*\* 梁兆熙

(高分子研究所)

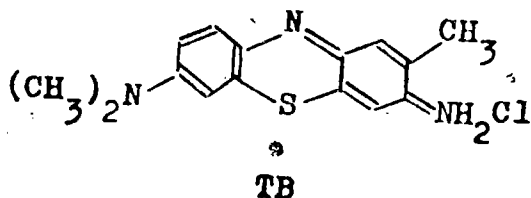
## 摘 要

研究了He-Ne激光诱导在丙烯酰胺(AM)存在下甲苯胺蓝(TB)-三乙醇胺(TEOA)水溶液体系的光褪色动力学。光谱显示, AM存在下TB缔合平衡向单分子体方向移动, 因此TB光褪色较快。研究表明, AM与TB相互作用形成以1:1配位的络合体。本文也研究了以TB-TEOA作为增感体系AM的光聚合作用。聚合速率正比于初始单体浓度的1.4次方。

**关键词** 甲苯胺蓝, 三乙醇胺, 丙烯酰胺, He-Ne激光, 光褪色, 光聚合

噻嗪染料在可见光诱导下进行光褪色反应, 过程中生成的自由基可以引发乙烯类单体聚合。某些噻嗪染料其单分子体是链引发剂, 缔合体是链终止剂<sup>[1]</sup>。

本文研究了噻嗪染料甲苯胺蓝(TB)与还原剂三乙醇胺(TEOA)在He-Ne激光诱导下的光褪色反应和在TB-TEOA体系中丙烯酰胺(AM)的聚合动力学。AM既是聚合单体, 又与TB有络合作用, 对TB的光褪色反应具有协同效应。因此, 体系中AM的存在使TB的缔合平衡向单分子体方向移动,  $TB_2 \rightleftharpoons 2TB$ , TB单分子体有较快光褪色速率, 这有利于初级自由基的产生, 从而加速AM的光聚合反应。AM光聚合的单体级数大于1, 也说明AM与TB有络合作用。



## 1 实验部分

### 1.1 试剂

TB和TEOA为A.R.级, AM为C.P.级, 用苯-甲醇(10:1体积比)重结晶2次,

本文1990年8月22日收到

● 中山大学科研基金项目

● ● 1985级硕士研究生

$m.p.$ 为84~85℃.

## 1.2 仪器

吸收光谱用岛津UV-240分光光度计(日本); 荧光光谱用日立850荧光分光光度计(日本); 单体转化率用自装自动记录膨胀计测定<sup>[2]</sup>; He-Ne激光器, 中山大学物理系生产, 输出功率为 $2.64 \times 10^{-6}$  Einsteins/L.s.

## 1.3 实验方法

1.3.1 TB光褪色速率( $R_f$ )的测定 将样品水溶液置于1cm厚的石英比色皿中, 以He-Ne激光间歇辐射, 样品处入射光强为 $3.5 \times 10^{-6}$  Einsteins/L.s, 以不同辐射时间( $t$ )测定样品在波长632.8nm处的吸收值( $A$ ). 作 $A-t$ 曲线, 根据下面式子求算 $R_f$ .

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

式中,  $\epsilon$ 为TB在632.8nm处的摩尔吸收系数,  $l'$ 为比色皿的厚度.

1.3.2 聚合速率( $R_p$ )和单体消耗量子产率( $\phi_m$ )的测定 在He-Ne激光连续辐射下用自动记录膨胀计测定和记录单体转化率- $t$ 曲线, 再求 $R_p$ <sup>[2]</sup>. 聚合温度 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , 样品吸收光强( $I_a$ )为 $6.6 \times 10^{-6}$  Einsteins/L.s.

$$\phi_m = R_p / I_a$$

1.3.3 聚合物分子量( $M_n$ )的测定 AM光聚合所得聚丙烯酰胺(PAM)用大量异丙醇沉淀, 重新溶解后再沉淀, 洗涤, 真空干燥, 恒重. 用乌氏粘度计以一点法测定含1mol/L NaCl的PAM水溶液在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下的特性粘度( $[\eta]$ ).  $[\eta]$ 与PAM的 $M_n$ 的关系由下式<sup>[3]</sup>给出:

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M_n^{0.66}$$

## 2 结果和讨论

### 2.1 AM对TB光谱特性的影响

TB在水溶液中存在单分子体和缔合体的平衡, 其吸收光谱见图1a.  $\alpha$ 峰(633nm)和 $\beta$ 峰(593nm)分别为TB单分子体和缔合体的吸收峰.  $\alpha$ 峰与TB在He-Ne激光发射波长处(632.8nm)的摩尔吸收系数相一致( $\epsilon_\alpha/\epsilon_{632.8} = 1$ ). 当加入AM, TB的 $\alpha$ 峰显著升高, 且随 $[AM]$ 增加而上升,  $\lambda_\alpha$ 且稍有红移(图1b), 说明加入AM, TB缔合平衡向单分子体方向移动.

TB水溶液加入还原剂TEOA, TB吸收峰的形状没有变化, 但峰高稍下降(图1c), 即TEOA的加入对TB的缔合平衡没有影响, 但TEOA是弱碱, 因而使体系的pH值有所增加, 会对TB分子的电子云分布有所影响, 共轭程度有所降低, 以致 $A$ 值稍下降.

一般认为, 化合物的荧光强度( $F$ )单分子体要比缔合体高得多. AM对TB的 $F$ 和荧光量子产率( $\phi_f$ )的影响见图2和表1. 随着 $[AM]$ 增加, TB的 $F$ 和 $\phi_f$ 相应升高, 发射波长( $\lambda_{em}$ )略有红移. 这进一步说明AM的加入会使TB的缔合平衡向单分子体方向移动, 但PAM对TB的 $F$ 不引起变化(图2), 即PAM大分子对TB的缔合行为没有影响.

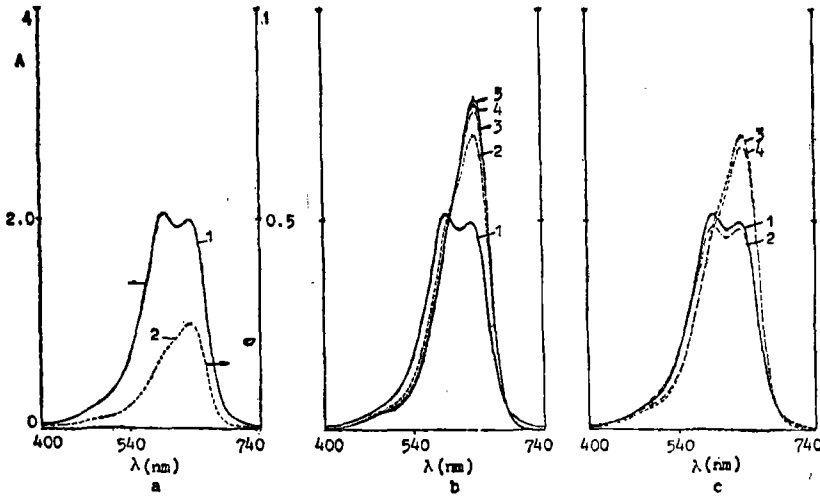


图1 TB在不同[AM]的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of TB at different [AM]

a	b	c	
[TB] × 1.0 <sup>4</sup> (mol/L)	[AM] (mol/L)	[AM] (mol/L)	[TEOA] × 10 <sup>4</sup> (mol/L)
1) 1.0	1) 0	1) 0	0
2) 0.1	2) 1.0	2) 0	2.0
	3) 2.0	3) 2.0	0
	4) 3.0	4) 2.0	2.0
	5) 4.0		

[TB] = 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/L

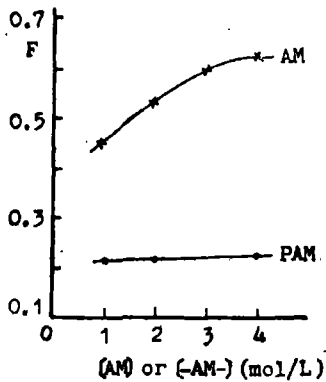


图2 AM和PAM与TB的F关系曲线

Fig.2 Effect of AM and PAM on F of TB

[TB] = 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/L

### 2.2 AM对TB协同作用的机理

AM对TB的协同效应以荧光发射光谱法<sup>[4]</sup>证明它们是以1:1配位进行分子间的络合作用,  $TB + AM \rightleftharpoons TB \cdots AM$ 。设络合物为S, F与[TB]和[S]成正比, 且F是TB和S分子的荧光发射之和。在稀溶液中可忽略TB单分子体的缔合作用, 事实上, TB在实

表1 AM对TB光谱特性的影响  
Tab.1 Effect of AM on the spectral characteristic of TB

[AM] (mol/L)	$\lambda_{\alpha}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\lambda_{\beta}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\epsilon_{632.8} \times 10^{-4}$	$\lambda_{em}$ (nm)	$^*\phi_F \times 10^3$
0	633	1.98	593	2.06	1.98	667	7.4
1.0	634	2.79			2.77	667	14.1
2.0	635	3.02			3.00	670	16.4
3.0	636	3.13			3.10	671	19.4
4.0	636	3.17			3.13	671	21.6

[TB] = 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/L, \* [TB] = 1.0 × 10<sup>-6</sup> mol/L

验所采用的浓度 (1.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L) 吸收谱图的β峰已不明显(图1a)。络合平衡常数(K)可写为

$$K = \frac{F - F_0}{(F_{\infty} - F)[AM]}$$

式中, F<sub>0</sub>、F和F<sub>∞</sub>分别为当[AM]等于零, 一定值和充分过量时的F。令 X = (F - F<sub>0</sub>)/[AM], 则

$$F = -K^{-1}X + F_{\infty}$$

以X对F作图得一直线(图3)。从直线的线性可知, AM与TB分子以1:1配位形成络合物的推定是合理的。由直线的斜率求K。当TEOA为0时, K值为0.23, 当体系的[TEOA]为0.02mol/L时, K值为0.21, 大致不变, 这与吸收光谱(图1c)一致, 即TEOA对AM与TB的相互作用基本上没有影响。

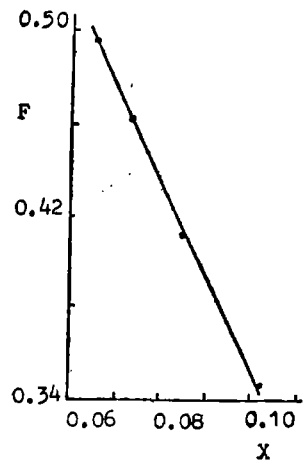
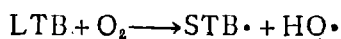
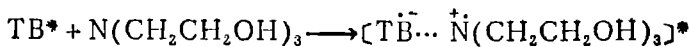
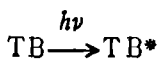


图3 TB-AM的F与X的关系曲线  
Fig.3 Plot of F vs. X for TB-AM  
[TB] = 1.0 × 10<sup>-5</sup> mol/L

### 2.3 AM对TB光褪色速率的影响

TB水溶液在还原剂TEOA的存在下以He-Ne激光辐射, 体系的光氧化还原反应可以表示如下:



式中, LTB和STB·分别为无色TB和半醌式TB自由基<sup>[1]</sup>。TB还原速率以 $R_f$ 表征, 其值见表2。当加入AM,  $R_f$ 显著升高, 且随 $[AM]$ 的增加而增大。如前面所述, 由于AM与TB的络合作用, AM的加入有利于TB缔合平衡向单分子体方向移动, 因此TB光还原速率较快。 $R_f$ 与 $[AM]$ 有如下关系:

$$R_f = (R_f)_0 + k_a[AM]^{\frac{1}{2}}$$

式中,  $(R_f)_0$ 为 $[AM]=0$ 时的 $R_f$ 值,  $k_a = 1.8 \times 10^{-9}(\text{s}^{-1})$ 。

表2 AM对TB的 $R_f$ 、 $R_p$ 、 $\phi_m$ 和 $\bar{M}_n$ 的影响  
Tab.2 Effect of AM on  $R_f$ ,  $R_p$ ,  $\phi_m$  and  $\bar{M}_n$  of TB

$[AM]$ (mol/L)	$R_f \times 10^9$ (mol/L.s)	$R_p \times 10^3$ (mol/L.s)	$\phi_m \times 10^{-2}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$
0	1.78			
1.0	3.57	0.32	0.48	
2.0	4.36	0.80	1.21	1.56
3.0		1.47	2.22	2.95
4.0		2.20	3.33	3.96

$[TB] = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ ,  $R_f$ ;  $[TEOA] = 0.01 \text{mol/L}$ ,  $R_p$ ,  $\phi_m$ ;  $[TEOA] = 0.02 \text{mol/L}$

## 2.4 TB-TEOA光引发AM聚合动力学

在He-Ne激光诱导下, TB-TEOA光氧化还原生成的自由基都可以对AM引发进行聚合反应。其中, 由于AM与TB的络合作用, STB·自由基主要以单分子体存在, 因此也起引发作用<sup>[1]</sup>。 $R_p$ 与 $[AM]$ 的关系曲线见图4。从图4曲线求得AM的聚合反应级数为1.4。这与典型的稳态聚合反应相比较, 单体的反应级数高于1, 究其原因, 也是因为AM与光引发剂TB有络合作用所致<sup>[5]</sup>。 $R_p$ 与 $[AM]$ 和 $R_f$ 的关系如下式:

$$R_p = k_b[AM]^{1.4}R_f^{0.5}$$

式中,  $k_b = 3.2 \times 10^{-4}(\text{s}^{-1})$ 。

$\phi_m$ 和聚合物分子量( $\bar{M}_n$ )随 $[AM]$ 的变化见表3。 $\phi_m$ 和 $\bar{M}_n$ 随 $[AM]$ 的增加而升高, 服从一般聚合反应规律。

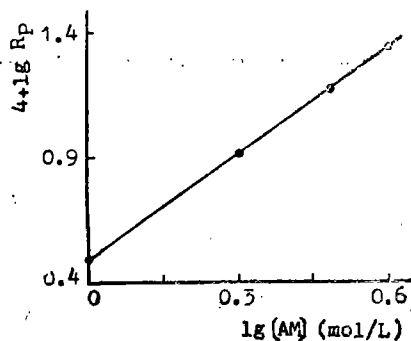


图4  $R_p$ 与 $[AM]$ 的关系曲线

Fig.4 Plot of  $R_p$  vs.  $[AM]$   
 $[TB] = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ ,  
 $[TEOA] = 0.02 \text{mol/L}$

### 参 考 文 献

- 1 Chen C S H. J Polym Sci, 1965; A3: 1107, 1155
- 2 陈用烈, 梁兆熙. 中山大学学报(自然科学版), 1983; (3): 114
- 3 Suen T J. J Polym Sci, 1985; 31: 482
- 4 张兴康, 徐广智, 唐有祺等. 物理化学学报, 1986; 2(6): 493
- 5 Ham G E. Vinyl Polpmerization. Part 1, London: Eeward Arnold, Ltd, 1967: 162

## Photofading Kinetics of Toluidine Blue-Triethanolamine System Induced by He-Ne Laser —Synergistic Effect of Acrylamide

*He Yi\* He Weiqiang Liang Zhaoxi*

### Abstract

The photofading kinetics of aqueous toluidine blue(TB) triethanolamine(TEOA) in the presence of acrylamide(AM) induced by He-Ne laser has been investigated. Spectra showed that the association equilibrium of TB shifted to the monomeric form in the presence of AM, thus the photofading of TB was faster. The results indicated that a complex of AM and TB with coordination number of 1:1 formed due to their interaction. The photopolymerization of AM with TB-TEOA as the sensitizing system was also investigated. The rate of polymerization was proportional to 1.4 power of the initial monomer concentration.

**Keywords** toluidine blue, triethanolamine, acrylamide, He-Ne laser, photofading, photopolymerization

•Institute of Polymer Science