

高分子电解质对硫堇染料缔合的影响

梁兆熙 林廷东 李云叶

(高分子研究所)

摘 要

通过观察吸收光谱的变化,研究了硫堇与聚电解质之间的相互作用,结果表明无论是在溶液或薄膜状态下,聚合物链节/染料克分子比均对硫堇的缔合行为有影响,因而改变了其光色反应性.研究了聚电解质的中和度、不同结构的聚电解质对缔合及光色反应性的影响.

关键词 硫堇, 缔合, 高分子电解质, 光色反应性

对噻嗪(Thiazine Th)类染料在给电子体存在下的光致变色行为进行了一些研究^[1-4]. Th染料分子中同时存在着氨基($-\dot{N}H_2$)和质子化的氨基($-\overset{+}{N}H_2$),彼此间可通过类似酸碱作用形成二缔合体或多缔合体而使染料的光色反应活性降低^[5]. 本文用紫外可见吸收光谱考察了硫堇(TH)染料在一些高分子电解质,如聚丙烯酸及其钠盐、聚乙烯醇-丙烯酸接枝共聚物等的水溶液和在高分子基质中的缔合状态与其光色反应性行为,研究了高分子电解质/染料克分子比(P/D 值)、中和度以及聚电解质结构与其缔合状态和光色反应性的关系.

1 实验部分

1.1 原料的制备及纯化

TH染料的纯化与鉴定方法参看文献[4]. 乙二胺四乙酸钠(EDTANa₂), A.R. 聚乙烯醇(PVA) $\bar{x}_n = 500$, 醇解度88%, 经丙酮重沉淀提纯. 聚丙烯酸(PAA)及其钠盐(PAANA), 实验室合成, $\bar{M}_w = 3.5 \times 10^5$. 聚乙烯醇-丙烯酸接枝共聚物(PVA-AA)按文献[6]合成. 聚乙烯醇-丙烯酰胺接枝共聚物(PVA-AM)按文献[7]合成. 上述两接枝产物用半透膜流水渗析7天, 然后用丙酮重沉淀, 真空干燥. PVA-AA接枝率用NaOH标准溶液在1N NaCl溶液中滴定测得. PVA-AM的接枝率由N的元素分析换算而得. PAA和PVA-AA的中和度根据加入不同量的NaOH, 并按下式计算而得:

$$\text{中和度} \% = \frac{\text{加入NaOH mmol}}{x} \times 100 \%$$

式中 x 是PAA或PVA-AA所含的AA的mmol数.

本文1988年4月15日收到

1.2 光致变色性能的测定

固体薄膜样品的制备参照文献[4]。光色反应性的测定用72型分光光度计。取 $\lambda_{\max} = 604\text{nm}$, 以光退色变化率 $(1 - A/A_0)$ 来表示染料的光色反应性, 式中 A_0 和 A 分别是薄膜曝光前及曝光 5 秒后的吸光度。曝光装置为实验室设计安装, 光源为 500W 钨灯(稳压), 灯距 30cm。

2 结果与讨论

2.1 高分子电解质对TH吸收光谱的影响

2.1.1 不同P/D值的影响 在TH溶液中加入不同P/D值的PAA, 其吸收光谱产生明显的变化, 图1a曲线1为不加PAA时的TH吸收光谱, 主吸收峰在598nm附近(α -谱带), 同时在560nm处出现肩峰(β -谱带), 这两个峰分别是TH单分子及其二缩合体的特征峰^[8]。当加入PAA并逐渐增大P/D值时, 可看到原来的 α -谱带向短波方向移动, 在535nm附近出现了异色带(metachromatic band)(曲线2), 当PAA大大过量时(曲线3,4), 异色带消失, 原来的 α - β -谱带逐渐回升。

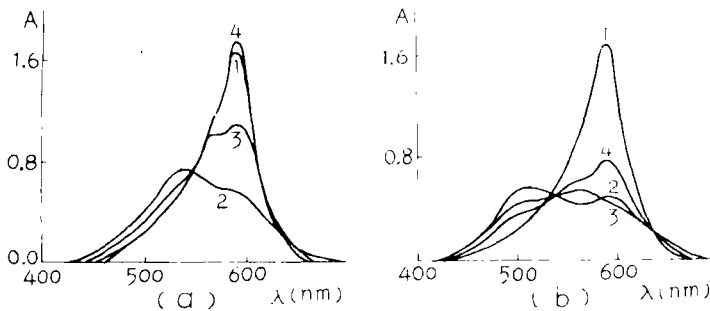


图1 加入电解质后TH在水溶液中的光谱变化

Fig. 1 Spectral changes of TH in aqueous solutions after polyelectrolyte added

(a) PAA				(b) PAANa					
No.	1	2	3	4	No.	1	2	3	4
P/D	0	10	106	2500	P/D	0	5	100	2500

光谱的变化表明, 当没有聚电解质PAA时, TH主要以单分子形式存在, 当加入PAA并维持P/D值较小时, 高分子电解质链上的部分电荷被中和, 因而使分子链变得蜷曲, 促使了染料分子的集结和缩合。这种缩合使染料分子中的正负电荷相抵消, 减弱了原来的吸电基与供电基的助色协同效应, 因而出现了TH吸收峰的蓝移。当P/D值大大增加, PAA链上吸附的染料相对地减少, 染料分子可以在更多的大分子链上通过静电吸附进行重新分布, 不利于TH的缩合, 所以 α -谱带逐渐回升, 异色带也随之消失。

同样在TH染料中加入聚丙烯酸钠, 可看到图1b的吸收光谱变化, 表明了电解性质较强的PAANa比电解性质较弱的PAA对染料的缩合有更强的促进效应, 所引起的异色带也出现在较短的波长范围(502nm)。

图2表示不同P/D值时TH的 α -谱带的克分子吸光系数(ϵ)的变化, 当P/D值不大时, ϵ 值随P/D值的增加而下降, 经过一个最小值 ϵ_{\min} , 然后又随之逐渐回升。 ϵ_{\min} 值愈

小表明TH的缔合愈严重，同时 ϵ 值回升愈慢，缔合着的染料重新分布就愈困难。由于PAANa比PAA有更高的电荷密度，因此对TH的缔合有更强的效应，更不易使缔合着的染料重新分布。

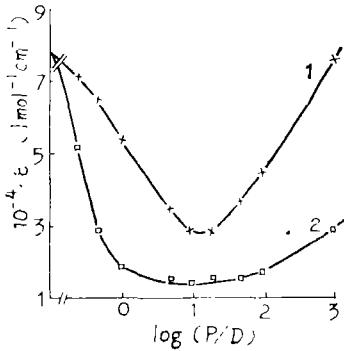


图 2 P/D 值与TH的 $\epsilon(598\text{nm})$ 的关系

Fig. 2 Dependence of molar absorption coefficient (ϵ) of TH at 598 nm on P/D
(1) PAA, (2) PAANa

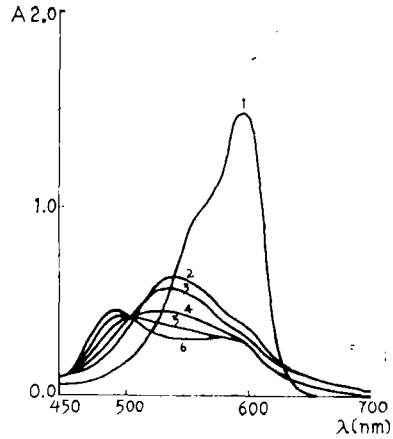


图 3 TH 在水溶液中的光谱变化与 PAA 中和度(ND)的关系

Fig. 3 Spectral changes of TH in aqueous solution vs. neutralization degree of PAA
No. 1 2 3 4 5 6
ND no PAA 0 25 50 75 100

2.1.2 中和度的影响 图3是在水溶液中PAA不同中和度对吸收光谱的影响。当 $P/D=10$ ，加入NaOH中和时，中和度的不同会使光谱产生明显的变化。随着中和度的增大，原来在535nm附近的 β -谱带逐渐下降，而在495nm附近出现的新吸收峰逐渐升高，对Th类的其它染料，如天青A(AzA)、亚甲蓝(MB)进行同样的吸收光谱的测定，也观察到改变中和度会引起类似的吸收光谱变化，只是 β 峰蓝移的程度不如TH的大，这可认为是由于染料甲基化程度增大，减弱了协同助色效应所致。

中和度对染料缔合的影响主要有两方向的原因，其一是随着中和度的增加，PAA逐渐变为负电荷更强的PAANa，由于聚电解质是借静电吸力将染料吸附或聚集在周围的，因此中和度的改变就必然引起聚电解质与染料相互作用的变化，以及染料缔合状况的变化；其二是中和度的不同，聚电解质的电荷分布与密度就不同，因此聚电解质的形态就不同，这就直接改变了染料的缔合状态。

2.2 高分子电解质对TH光色反应性的影响

2.2.1 薄膜中不同 P/D 值的影响 由图4a曲线1可见，当PVA-AA中的羧基与染料的 P/D 值改变时，TH在薄膜中的光退色变化率发生明显的变化。在 $\lg(P/D) < 1$ 时， $(1-A/A_0)$ 随 $\lg(P/D)$ 变化不大，但当 $\lg(P/D)$ 在1.6附近时， $(1-A/A_0)$ 突然跌到最低值，出现了一个“陷阱”，再增加 $\lg(P/D)$ 少许， $(1-A/A_0)$ 又迅速上升。

图4b为对应图4a在“陷阱”附近薄膜的吸收光谱，可见随着 $\lg(P/D)$ 的增加，TH

吸收光谱中的 α -峰下降, β -峰上升. 在图4a中曲线 2 是 α -峰与 β -峰吸光度之比(A_α/A_β)与 $\lg(P/D)$ 的关系, 其变化形状与曲线 1 基本对应. A_α/A_β 最小时($1 - A/A_0$)也最低.

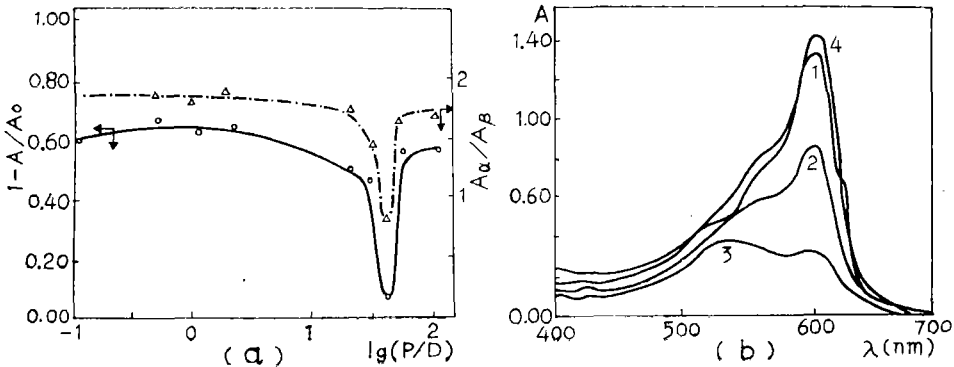


图4 在PVA-AA(接枝率24.1%)薄膜中P/D值对TH光退色与缔合的影响(a)和吸收光谱的变化(b)

Fig.4 Effect of P/D on the photofading and association(a) and spectral changes(b) of TH in PVA-AA(graft ratio: 24.1%) films. Curves in (b) are:

No.	1	2	3	4
$\lg(P/D)$	1.3	1.5	1.6	1.7

综上所述,即使在固态基质中,聚电解质亦可改变TH的缔合性能,在一定P/D值下,染料的缔合最强,此时光色反应性最差.这与M.Shirai等在水溶液中所获得的结果相似^[9],染料缔合使光色反应性降低的原因被认为是染料激发三线态被基态分子淬灭所致^[10],至于出现最低值在固态基质中(图4b $\lg(P/D) = 1.6$)比在溶液中(图2). $\lg(P/D) = 1$ 的P/D值大也是可以理解的,表明了固态情况下染料浓度较低时已可出现染料的强烈缔合.

2.2.2 薄膜中PVA-AA不同中和度对TH光色反应性的影响 由图5可知,随着中和度的提高,薄膜的光色反应性均有所提高,特别是接枝率较大的更为明显.原因可以是多方面的,首先体系的酸碱度对TH的光色反应性有很大关系,因为它直接影响染料激发三线态的质子化形式含量与给电子体有效还原形式的含量,这在我们先前发表的文章已有详细讨论^[4];另一方面,中和度的改变使聚电解质的电荷分布及密度改变,引起大分子链的形态改变,导致了染料缔合状态以及光色反应性的变化.

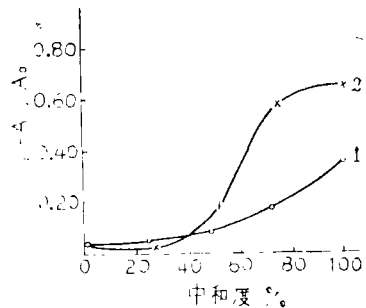


图5 在薄膜中PAA-AA的中和度对TH光色反应性的影响

Fig. 5 Effect of neutralization degree on the photochromic reactivity of TH in films. Graft ratios: 1, 17.2%, 2, 24.1%

2.2.3 薄膜中PVA-AM不同接枝率对TH光色反应性的影响 表1的结果表明,PVA-AM接枝率的大小可有效地影响TH的光色反应性.随接枝率的增加,TH的(1 - A/A₀)先增加,当接枝率达一定程度后,(1 - A/A₀)反而下降.产生这种结果的原因是比较复杂的,在接枝共聚物中

表1 PVA-AM 接枝率对 TH
光色反应性的影响

Tab.1 Effect of graft ratios of PVA-AM on
the photochromic reactivity of TH in films

No	接枝率(%)	$(1 - A/A_0) \times 10^2$
1	30.0	35.9
2	42.4	51.2
3	53.0	67.0
4	63.0	54.9

含有 AM 链节, 其上的一 CONH_2 基团很可能与染料有所缔合而减少了染料自身的缔合, 因而接枝的 AM 增加会使 TH 的光色反应性提高; 再者 AM 有较强的吸水性, 在恒湿器中, 含 AM 较多的薄膜会有较高的吸水量, 水不但有增塑作用, 且保证了阳离子染料的水化, 所以对光还原反应有利^[3]。另一方面接枝率的增加能引起聚电解质形态的改变, 这些都会影响染料的缔合状态, 因而影响其光色反应性。

3 结 论

①在染料 TH 水溶液中加入聚电解质 PAA 或 PAANa, 对 TH 的缔合有明显的作用, 缔合程度与 P/D 值有密切关系。

②在固态基质中, 聚电解质亦可改变 TH 的缔合性能, 并直接影响 TH 的光色反应性, 在一定 P/D 值时, 染料的缔合最强, 而光色反应性最差。

③无论在水溶液或固态基质中, 聚电解质的中和度对染料缔合都有影响, 表明聚电解质与染料是藉静电吸引力相互作用的。在固态基质中, 增加聚电解质的中和度有利于提高 TH 的光色反应性。

④聚电解质 PVA-AM 的接枝率对 TH 的光色反应性有影响。

参 考 文 献

- [1] 吴世康等, 感光科学与光化学, 3(1983), 41
- [2] Shirai M, *J. Polym. Sci. (Chem)*, 19(1981), 1847
- [3] 李云叶等, 中山大学学报(自然科学)论丛[7] 化学论文集, 1985, 38
- [4] 梁兆熙等, 中山大学学报(自然科学版), 2(1988), 81
- [5] Albery W J et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 (1981), 794
- [6] Mino G, *J. Polym. Sci.*, 31(1958), 242
- [7] J.R. 埃利奥特编, 洪啸吟、冯汉保译, 高分子合成, 第 2 卷, 科学出版社(北京), 1975, 86
- [8] Haugen G R, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963), 725
- [9] Shirai M, *Makromol. Chem.*, 179 (1978), 747
- [10] Shirai M, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17 (1979), 2627

The Influence of Polyelectrolytes on the Association of Thionine

Liang Zhaoxi Lin Tingdong Li Yunye*

Abstract

The interaction between thionine and polyelectrolyte, such as PAA, PAANA, etc., was investigated by following the spectral changes. The results indicated that either in aqueous solution or in film state the association behavior of thionine is affected by the molar ratio of polymer segment/dye, causing changes of its photochromic reactivity. The influence of neutralization degree of polyelectrolyte, and polyelectrolytes with various structures on the association behavior and photochromic reactivity of thionine have also been studied,

Keywords thionine, association, polyelectrolyte, photochromic reactivity

* Institute of Polymer Science