

# 亚甲蓝-聚苯乙烯磺酸钠增感丙烯酰胺激光聚合\*

何 宜 余孟成\*\* 梁兆熙

(高分子研究所)

## 摘 要

在不同聚苯乙烯磺酸钠与亚甲蓝(MB)当量比(P/D)下,以He-Ne激光为光源,对MB-三乙醇胺的光氧化还原行为,及其增感丙烯酰胺(AM)聚合动力学进行了研究。MB聚集状态受P/D大小的影响,当P/D=0,0.1和1000时,MB主要以单分子体存在,MB的光褪色速率、光褪色量子产率、AM的聚合速率和消耗量子产率都较高。

**关键词** 亚甲蓝,聚苯乙烯磺酸钠,丙烯酰胺,He-Ne激光,光氧化还原,光聚合

亚甲蓝染料(MB)在可见光诱导下,可以引发烯类单体聚合<sup>[1]</sup>。在某些聚电解质中,染料分子的聚集状态随聚电解质的含量而变化<sup>[2,3]</sup>。本文以He-Ne激光为光源,在聚电解质——聚苯乙烯磺酸钠(PSS)的存在下,对MB-三乙醇胺(TEOA)的光氧化还原行为和丙烯酰胺(AM)光聚合进行了研究。当PSS/MB当量比(P/D)较低时,MB主要以缔合体被束缚在PSS大分子链上。当P/D相当高时,MB则主要以单分子体存在。MB的光褪色速率( $R_f$ )、光褪色量子产率( $\phi_f$ )、AM的聚合速率( $R_p$ )和消耗量子产率( $\phi_m$ )等参数,与体系中MB分子的聚集状态密切相关。

## 1 实 验

### 1.1 试 剂

AM, c.p. 级,使用前用乙酸乙酯-甲醇(10:1)重结晶2次, m.p. 84~85°C; MB和TEOA, A.R. 级; PSS, Aldrich试剂。

### 1.2 仪 器

紫外-可见吸收光谱, Shimadzu UV-240(日本); 自动记录膨胀计, 自装<sup>[4]</sup>, He-Ne激光仪, 中山大学物理系激光研究室生产。

### 1.3 实验方法、条件和数据处理

1.3.1  $R_f$ 和 $\phi_f$ 的测定 将给定P/D值和浓度的MB-TEOA水溶液置于1 cm厚度的石英

本文1989年9月25日收到

- 国家自然科学基金资助课题
- 1988届硕士生

比色皿中,以 He-Ne 激光辐射,在不同辐射时间( $t$ )测定最大吸收波长的吸收值( $A$ ),作 $A-t$ 曲线求斜率 $dA/dt$ ,根据下面式子求算 $R_f$ 和 $\phi_f$ :

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

$$\phi_f = R_f/I_a$$

$I_a$ 为吸收光强.

1.3.2  $R_p$ 和 $\phi_m$ 的测定 给定P/D值和浓度的MB-TEOA-AM水溶液在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下以 He-Ne 激光辐射,单体转化率( $c\%$ )用自动记录膨胀计测定,根据文献[4]计算 $R_p$ . $30^\circ\text{C}$ 下,单体密度为1.105,聚合物密度为1.433.

$$\phi_m = R_p/I_a$$

1.3.3 诱导期( $t_i$ )测定 由聚合曲线求得.

## 2 结果与讨论

MB是阳离子染料,在光激发下形成激发态,再与给电子体叔胺形成激发络合物进而发生氧化还原反应.过程中,MB在 $\text{O}_2$ 的存在下形成半醌式自由基,叔胺由于质子和电子转移在 $\alpha\text{-C}$ 上形成孤电子自由基,两种自由基都可以引发乙烯类单体聚合反应<sup>[1,5]</sup>.

MB在水溶液中以缔合体 and 单分子体的平衡体系存在.当 $[MB]$ 较低时,MB主要为单分子体,反之,主要为缔合体.

### 2.1 MB在不同P/D下的光褪色动力学

MB-TEOA在不同P/D的紫外光谱见图1,在651~655nm之间和584~612nm之间存在两个吸收峰,分别来源于MB单分子体和缔合体( $\alpha$ 和 $\beta$ 峰).两个峰的相对强度随P/D的变化与前人类似的工作大致相同<sup>[2,9]</sup>.He-Ne激光发射波长632.8nm,  $\epsilon_{632.8}/\epsilon_\alpha = 0.9$ ,光源与MB单分子体的吸收比较相匹配.

MB-TEOA光氧化还原速率用 $R_f$ 和 $\phi_f$ 表征,表1列出不同P/D下 $R_f$ 和 $\phi_f$ 的变化.体系中MB的还原能力与MB在PSS大分子链上的聚集状态有关.当P/D较低时,MB被“浓集”在PSS大分子链上,MB缔合体(包括多聚体)含量较高,单分子体含量较低,此时 $R_f$ 和 $\phi_f$ 较低,说明缔合体不利于MB光氧化还原反应.这可能是由于缔合体激发态寿命太短,其激发能量易于通过其它途径损失所致<sup>[6]</sup>.当P/D=1000,MB在PSS大分子链上“稀释”,MB单分子体含量增加, $R_f$ 和 $\phi_f$ 值升高.由于体系中 $[MB]$ 不高,当P/D=0时,MB主要以单分子体存在;当P/D=0.1,PSS含量比较少,MB也主要是以单分子体分散在水介质中,因此, $R_f$ 和 $\phi_f$ 也比较高.

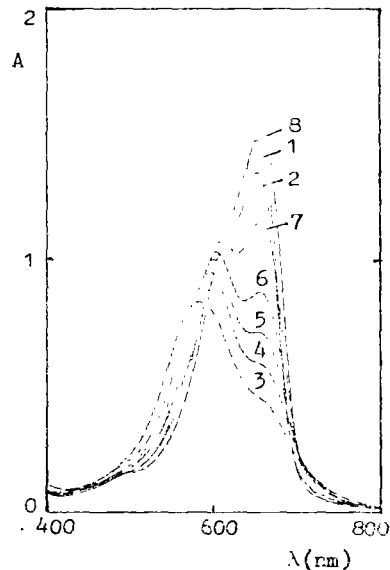


图1 MB-PSS UV光谱

Fig.1 UV Spectra of MB-PSS  
(曲线P/D值见表1,条件与 $R_f$ 同)

2.2 MB在不同P/D下增感AM聚合动力学

图2标出AM在BM-TEOA增感体系以不同P/D进行He-Ne激光诱导聚合的聚合曲线。 $R_p$ 和 $\phi_m$ 列出在表1,  $t_i$ 见图2和表1。当P/D较低, MB缩合体含量较高, MB-TEOA光氧化还原速率比较慢, 生成自由基速度较低, 因此 $R_p$ 和 $\phi_m$ 较低。同时, 有认为MB缩合体是链终止剂, MB单分子体是链引发剂<sup>[1]</sup>, 因此, 体系中MB缩合体较高时,  $t_i$ 较长。当P/D=10时,  $t_i \rightarrow \infty$ ,  $R_p$ 和 $\phi_m$ 均为0。这可能在此P/D值下, “浓集”在PSS大分子链上的MB, 聚集状态以缩合体为主, 使光氧化过程中生成的自由基(包括MB缩合体自由基)会比较迅速地被缩合体自由基所终止, 故此不起聚合反反。显然, 当P/D=0, 0.01, 1000时, 体系中MB主要以单分子体存在,  $t_i$ 较短,  $R_p$ 和 $\phi_m$ 较高。

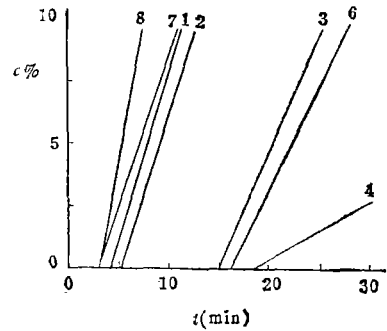


图2 不同P/D值的AM光聚合c%-t曲线

Fig.2 c%-t curves of photopolymerization of AM at different P/D values

(曲线P/D值见表1, 条件与 $R_p$ 同)

表1 P/D值对 $R_f$ 、 $\phi_f$ 、 $R_p$ 和 $\phi_m$ 的影响

Tab.1 Effect of P/D values on  $R_f$ ,  $\phi_f$ ,  $t_i$ ,  $R_p$  and  $\phi_m$

No.	P/D	$R_f \times 10^{10}$ (mol/L·s)	$\phi_f \times 10^2$	$t_i$ (min)	$R_p \times 10^4$ (mol/L·s)	$\phi_m \times 10^{-4}$
1	0			4	4.56	3.30
2	0.1	7.17	2.39	5	4.27	3.10
3	1.0	4.18	1.39	15	3.08	2.23
4	5.0	2.55	0.85	18	0.81	0.61
5	10	0.63	0.21		0	0
6	20	0.53	0.17	16	2.56	1.86
7	50	1.06	0.35	3	4.08	2.96
8	1000	9.91	3.30	3	7.11	5.15

$R_f, \phi_f$ : [MB] =  $4.0 \times 10^{-5}M$ , [TEOA] =  $8.0 \times 10^{-3}M$

$I_a = 3.0 \times 10^{-8}Einsteins/L \cdot s$

$t_i, R_p, \phi_m$ : [MB] =  $1.0 \times 10^{-4}M$ , [TEOA] =  $2.0 \times 10^{-2}M$ , [AM] = 2.0M

$I_a = 1.38 \times 10^{-8}Einsteins/L \cdot s$

参 考 文 献

[1] Chen C S H, *J. Polym. Sci.*, A3(1965), 1107  
 [2] Shirai M *et al.*, *J. Polym. Sci. (Chem.)*, 1979, 17, 2627  
 [3] 梁兆熙等, 中山大学学报(自然科学版), 1989, 2, 39

- [4] 陈用烈等, 中山大学学报(自然科学版), 1983, 3, 114  
[5] Saul G Cohen et al., *Chem. Rev.*, 73(1973), 41  
[6] 吴世康等, 感光科学与光化学, 1983, 3, 41

## Polymerization of Acrylamide Induced by He-Ne Laser with Methylene Blue-Poly(sodium p-styrenesulfonate) as a Sensitizer

*He Yi\* Yu Mencheng Liang Zhaoxi*

### Abstract

Under different mole equivalent ratios of poly(sodium p-styrenesulfonate) segment to methylene blue(P/D), the photoredox behavior of methylene blue(MB)-triethanolamine and the polymerization kinetics of acrylamide sensitized system have been investigated. It was found that the association of MB is affected by P/D values, the photofading rate, and quantum yield for photofading of MB, and the polymerization rate and quantum yield for monomer consumption are higher at P/D=0, 0.1, and 1000 where MB exists predominantly in monomeric form.

**Keywords** methylene blue, poly(sodium p-styrenesulfonate), acrylamide, He-Ne laser, photoredox, photopolymerization