

# 以氯化聚氯乙烯为基质的感光成像研究

王力昌 何宜 张佛运 李曼孚

(高分子研究所)

## 摘 要

用紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱研究了氯化聚氯乙烯(CI-PVC)分别与无色结晶紫(LCV)、无色孔雀绿(LMG)、二甲基黄(DMY)、五甲氧基红(PMOR)和二苯胺(DPA)组成的光敏变色片。CI-PVC在这些变色片中既是成膜剂,也是成色反应的活化剂。增感剂米氏酮在DMY和PMOR变色片中起增感作用,在DPA变色片中既起增感作用,也参与了成色过程的光化学作用。

在非银盐记录材料中,自由基成像片和酸敏变色片等,由于具有分辨率高、适时显示、反差效果好和操作简便等优点,已经应用于复制记录、缩微存贮和全息照像等各个方面<sup>[1-3]</sup>。这类光致成色片通常由成色剂、活化剂、增感剂和成膜剂所组成。其中成色剂和活化剂是光致变色的关键组分。至于成膜剂,作为变色过程的基质,它在光的作用下为变色物质所提供的环境和气氛有可能影响光致变色的过程和成色的效果<sup>[4]</sup>,特别是对那些具有光化学反应性的高分子成膜剂更是这样。为此,以某些高聚物为基质的感光成像研究,对研制和开发有实际应用价值的光致变色材料不容忽视。本文以商品氯化聚氯乙烯(CI-PVC)作为成像材料的基质,研究各种成色剂和活化剂在该基质中的变色过程。CI-PVC价廉易得,对多种材料具有良好的粘接力,成膜后透光性好。同时,CI-PVC在紫外光作用下会产生自由基和释放HCl,因而有可能以不同方式影响变色过程,比较这些变化过程可以进一步探讨变色机理。

## 一、实验部分

### 1. 试剂

成色剂 无色结晶紫(LCV)、无色孔雀绿(LMG)、二甲基黄(DMY)、五甲氧基红(PMOR)和二苯胺(DPA),化学纯试剂。

本文1986年3月收到

活化剂 四溴化碳和六氯乙烷, 化学纯试剂。

成膜剂 Cl-PVC, 含氯量 > 60%。

增感剂 米氏酮 (MK), 化学纯。

**2. 变色片制备** 在100ml含Cl-PVC 5%(wt)的氯苯溶液中加入 $1.0 \times 10^{-4}$ mol的成色剂(或增感剂); 取定量涂布在一定面积的石英玻片上, 于暗处晾干, 置于避光的干燥器中备用。

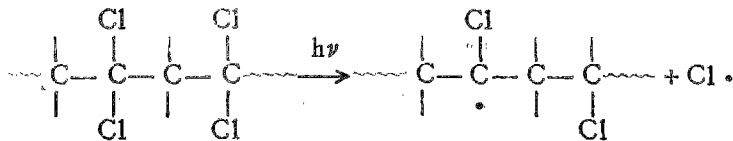
**3. 光源** 250W高压汞灯, 最大光强波长365nm。

**4. 光谱测定** 紫外-可见吸收光谱(UV-VIS), 用岛津UV-240分光光度计测定; 荧光发射光谱用Hitachi850光谱仪测定。

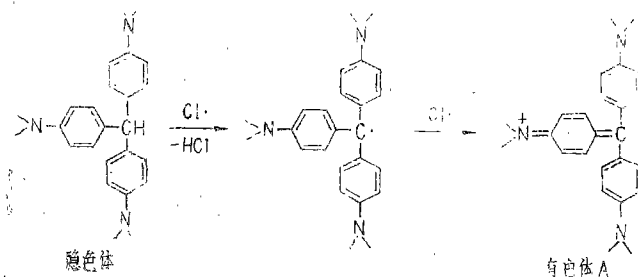
## 二、结果和讨论

### 1. LCV和LMG变色片的变色过程

LCV和LMG是三苯甲烷类染料的隐色体, 在自由基照相体系中一般用低分子酰卤和卤代烷作活化剂<sup>(6)</sup>。LCV/Cl-PVC和LMG/Cl-PVC 变色片的紫外光照前后的UV-VIS谱图见图1 a和b。在此, Cl-PVC 既是成膜剂又是活化剂。Cl-PVC 在紫外辐照下产生自由基<sup>(6)</sup>。



Cl-PVC与低分子卤代烷一样在光照时产生的自由基Cl·能够参与LCV和LMG的复杂的变色过程。其中的一个变色过程可以表示为:

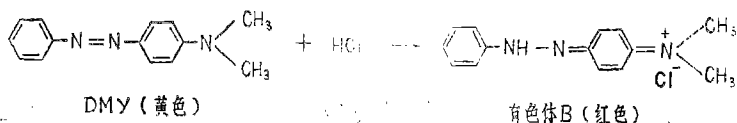


变色片的光密度(OD)随时间(t)的A-t曲线见图2。与下面各种变色片的A-t曲线比较, LCV/Cl-PVC和LMG/Cl-PVC的感光速率最快。外加增感剂MK, 感光速率也没有明显增高。

### 2. DMY和PMOR变色片的变色过程

DMY和PMOR是酸敏指示剂, 已有用偏二氯乙烯等共聚物制成酸敏变色片<sup>(2)</sup>。

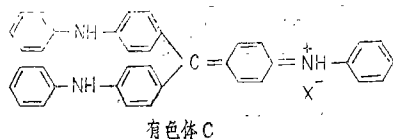
DMY/Cl-PVC和PMOR/Cl-PVC变色片同样具有灵敏度高和成像效果好的特点。紫外辐照前后的UV-VIS谱图见图1c和d。成色过程，Cl-PVC在紫外光辐射下释出HCl<sup>[6]</sup>，HCl使DMY（或PMOR）变色：



用含氯量40%的氯化聚丙烯代替Cl-PVC，变色片的成像能力明显下降，说明基质固体中有足够浓度的HCl是变色反应的重要因素。此外，加入增感剂MK，感光速率显著提高。MK可以加速Cl-PVC裂解，提高HCl浓度。

### 3. DPA变色片的变色过程

DPA-CBr<sub>4</sub>是自由基变色片的典型配方，变色机理已有所探讨<sup>[5]</sup>。DPA/Cl-PVC变色片紫外光照射前后的UV-VIS谱图见图1e。在此，Cl-PVC既作为成膜剂也作为活化剂与DPA感光成像。Cl-PVC在紫外光辐射下会产生一定数量的低分子碳桥，像CBr<sub>4</sub>一样可与DPA形成具有下列结构的有色体C<sup>[5]</sup>：



从OD-t曲线（图2）可以看到，DPA/Cl-PVC变色片的感光速度比其它变色片要低，可以认为Cl-PVC在紫外辐射下是无规裂解<sup>[7]</sup>，所提供的小分子碳桥较少，以致影响有色体C的生成。

在有色体C分子上，由于Cl-PVC所提供的碳桥的结构与CBr<sub>4</sub>有所不同，会影响变色片的色调。以CBr<sub>4</sub>为活化剂的DPA-CBr<sub>4</sub>变色片，经紫外辐射，UV-VIS的最大吸收峰在658nm，而分别以Cl-PVC和C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>为活化剂的变色片则在670nm，后二者的有色体C的特征吸收峰有明显红移。

在DPA/Cl-PVC变色片中加入MK，感光速度加快。加入MK后经紫外辐射的变色片最大吸收峰从原来的670nm移向510nm，后者不断升高的同时，MK特征峰（358nm）和DPA特征峰（290nm）同时不断减少（图1f）。这表明MK不仅是增感剂，而且也参与了成色过程的光化学作用。这个结果与DPA-MK醋酸丁酯溶液的荧光发射光谱变化相一致。

DPA-MK醋酸丁酯溶液经紫外辐射，MK的荧光发射峰（390nm）迅速猝灭，在与DPA荧光峰（343nm）之间，明显保留有一个新的荧光发射峰（358nm）（图3）。分别对MK和DPA的醋酸丁酯溶液在同样条件下进行荧光光谱测定，这个峰是不存在的。可以认为这是由于MK与DPA在紫外光照下形成电荷转移复合物，会发射荧光，并转变为有色体而显色。

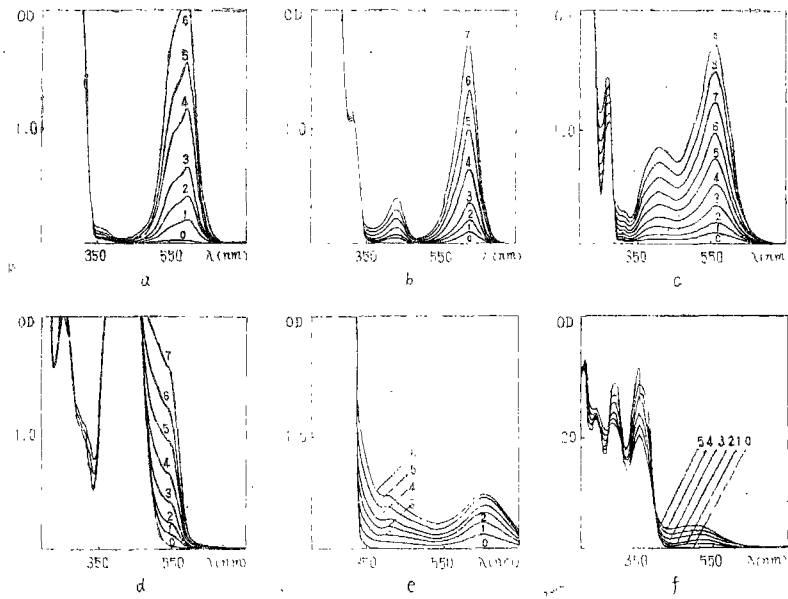


图1 变色片UV-VIS谱图

- a. LCV/CI-PVC, 紫外辐照时间, 秒(下同):  
0) 0, 1) 3, 2) 67, 3) 12, 4) 24, 5) 36, 6) 60
- b. LMG/CI-PVC  
0) 0, 1) 3, 2) 6, 3) 12, 4) 24, 5) 40, 6) 60, 7) 90
- c. PMOR/CI-PVC  
0) 0, 1) 10, 2) 20, 3) 40, 4) 70, 5) 110, 6) 160, 7) 230, 8) 320, 9) 440
- d. DMY/CI-PVC  
0) 0, 1) 10, 2) 20, 3) 40, 4) 70, 5) 110, 6) 160, 7) 230
- e. DPA/CI-PVC  
0) 0, 1) 10, 2) 30, 3) 60, 4) 120, 5) 240, 6) 420
- f. DPA-MK/CI-PVC  
0) 0, 1) 30, 2) 60, 3) 120, 4) 160, 5) 240

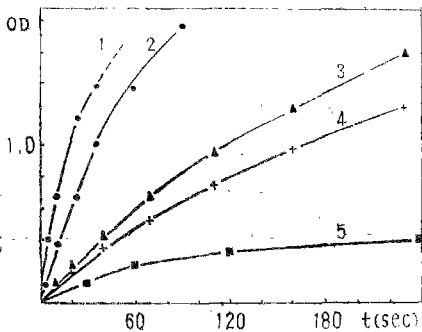


图2 OD-t曲线

- 1) LCV/CI-PVC    2) LMG/CI-PVC
- 3) PMOR/CI-PVC    4) DMY/CI-PVC
- 5) DPA/CI-PVC

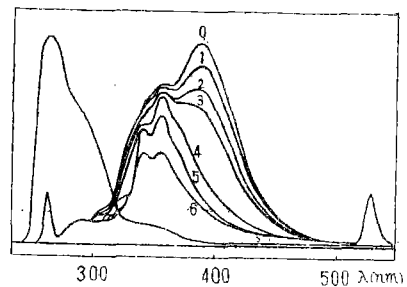


图3 DPA-MK 醋酸丁酯溶液荧光发射光谱  
紫外辐照时间(秒):  
0) 0, 1) 10, 2) 20, 3) 30,  
4) 150, 5) 450, 6) 750

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院化学研究所, 化学通报, 1973, 3, 141.
- [2] 中国科学院化学研究所一室, 感光材料, 1978, 4, 46.
- [3] M. R. V. Sahyun, *J. Chem. Edu.*, 50(1973), 2, 89.
- [4] 何宜等, 中山大学学报(自然科学)论丛〔7〕化学论文集, 1985, 54.
- [5] K. I. Jacobson and R. E. Jacobson, 石俊英等译, 成像过程的机理和应用, 化学工业出版社, 1983, 231, 213.
- [6] B. Ranby and J. F. Rabek, *Photodegradation photo-oxidation and photostabilization of Polymers*, John Wiley and Sons, London, 1975, 192.
- [7] 林尚安等, 高分子化学, 科学出版社, 1982, 745.

**Photoimaging in the Matrix of Chlorinated PVC**

Wang Lichang He Yi Zhang Fuyun Li Manfu

**Abstract**

The photoimaging films composed of chlorinated PVC (Cl-PVC) as the matrix and leuco crystal violet (LCV), leuco malachite green (LMG), dimethyl yellow (DMY), pentamethoxy red (PMOR) and diphenylamine (DPA), respectively, have been investigated by UV absorption as well as fluorescence emission spectroscopy. It has been found that Cl-PVC can both act as film forming polymer and activator which may take part in the photoimaging process.

By adding Michler's ketone (MK) to the above films, different results were obtained. No obvious influence was observed for LCV and LMG films compared with non-MK-containing one. MK acts as photosensitizer when it is added to DMY and PMOR films. However, MK is not only a photosensitizer but also a colorant when added to DPA film.