

文章编号: 0258-7025(2003)03-0271-04

一种铟酞菁染料的吸收光谱及其光褪色现象研究

杨小兵, 丁松涛, 王安邦, 李小银, 杨裕生

(防化研究院, 北京 100083)

摘要 对一种可望应用于 694 nm 激光防护的铟酞菁染料(InPc), 利用玻璃模具制备了铟酞菁掺杂高分子聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯薄膜。研究了该染料的氯仿溶液和薄膜吸收光谱, 并分析了电子结构, 同时推导了溶液中的光褪色机理。研究表明, 在实验溶液浓度范围内 InPc 以单体形式存在, 694 nm 处的吸收强度和窄吸收峰形符合激光防护的要求, 而 InPc 薄膜 Q 带出现两个吸收强度大致相等的峰, 吸收波长较溶液光谱有少量蓝移或红移, 吸收带增宽, 且在不同高分子体系中获得相同吸光强度的薄膜所需染料的质量明显不同, 这主要是由于染料分子发生光降解和聚集态不同而使薄膜光谱特点复杂化。同时, 通过对褪色产物分析探讨了该染料分子在氯仿溶液中可能发生的光降解断裂方式。

关键词 光谱分析; 激光防护; 铟酞菁染料; 薄膜; 吸收光谱; 光褪色

中图分类号 O 657.32 文献标识码 A

Absorption Spectra and Photofading Research of an Indium Phthalocyanine Dye

YANG Xiao-bing, DING Song-tao, WANG An-bang, LI Xiao-yin, YANG Yu-sheng
(Institute of Chemical Defense, Beijing 100083, China)

Abstract An indium phthalocyanine dye-doped PMMA and PC thin film were obtained by a optical glass modul, which maybe used as a laser protective dye. The absorption spectra of chloroform solution, PMMA and PC films were studied. It was revealed that indium phthalocyanine monomer existed in the tested concentrations, there was an intense and sharp absorption at 694nm, which suited for laser protection. At the same time, the spectra were explained with its energy levels structure. In films, two strong and shouder absorption bands were observed in Q band, which were slightly hypsochromically or hypochromically shifted and wider compared with the solution absorption spectra. In order to obtain the same absorbance the dyes needed changed greatly. These phenomena can be explained that there were photofading in solutions and molecular aggregation in polymers. At the same time, based on the resulting fragments by EI-MS, the mechanism of the photofading was proposed.

Key words spectral analysis; laser protection; indium phthalocyanine dyes; thin films; absorption spectra; photofading

1 引言

随着激光技术的发展和和应用范围的不断扩大, 激光防护要求日益凸现^[1,2]。激光威胁的主要对象是人眼和武器装备系统中的光电装置。因此, 研制和寻找一些对某些特定波长的激光具有防护作用的

材料, 对于保护人眼及光电装置等具有十分重要的意义。目前, 693.4 nm 的红宝石激光器在激光器材中应用较多。从技术可行性和经济性着眼, 有机吸收染料是实现激光防护的主要途径。作为激光防护染料, 应具备以下几项主要技术要求: 在防护波段强吸收 ($\lg\epsilon \geq 4$), 而在其他波段弱吸收或不吸收; 光、

收稿日期: 2001-11-30; 收到修改稿日期: 2002-02-06

作者简介: 杨小兵(1976), 男, 湖北省应城市人, 硕士, 主要从事功能材料研究。E-mail: xbyoung2001@163.com

热及化学稳定性良好等^[3]。酞菁染料历史悠久,具有众多优良性能,倍受瞩目。目前,酞菁化合物的应用已涉及有机光导体、非线性光学材料及光动力学疗法中的光敏剂等众多领域,在信息功能染料中占有重要地位^[4]。在激光防护方面,美国 20 世纪 70~80 年代就开始了其应用研究,并申报了相关专利^[5],防护波长大多在 650~750 nm 左右,说明该类染料在激光防护方面具有一定的应用前景。本文详细研究了一种可望应用于 694nm 激光防护的铟酞菁(InPc)染料的光谱特性,这对于酞菁染料能更广泛地实际应用于激光防护具有非常重要的意义。

2 实验部分

本文所用铟酞菁染料(InPc)的分子结构如图 1。三氯甲烷为分析纯。PMMA 为普通有机玻璃材料,PC 为聚碳酸酯。

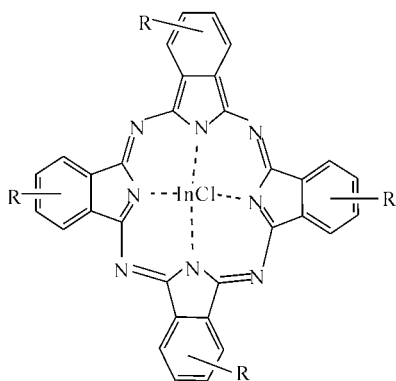


图 1 酞菁化合物的分子结构(R 为叔丁基)

Fig. 1 Molecular structure of phthalocyanine compounds (R: tert-butyl group)

溶液采用逐步稀释法配制,为确保数据的准确性,所有测试重复三次以上。溶液配制完毕后直接室温置于实验室,测试时间对溶液光谱的影响时,间隔不同时间测试其吸收强度。

InPc 和 PMMA 或 PC 分别溶于一定的溶剂中,从两种溶液中定量取样混合均匀,倒入洁净的光学玻璃模具中,溶剂挥发完毕即得含有染料的薄膜。避光制膜时,模具罩以黑布。

紫外-可见吸收光谱由 Perkin-Elmer Lambda 40 型 UV/VIS/NIR Spectroscopy 测定,吸光度有效量程 0~6,波长有效量程 200~1100 nm。电子轰击质谱(EI-MS)在 AEI MS50 型质谱仪上测试,离子源温度 220℃,进样温度 350℃,电子能量 70 eV,加速电压 8 kV,直接进样。

3 结果与讨论

3.1 溶液光谱

酞菁化合物在可见及紫外光区显示出一系列的电子吸收光谱,文献[6]提出的四轨道模型从理论上较好地解释了酞菁类化合物的可见及紫外光谱。该模型只考虑了酞菁由自由电子理论所产生的两个最高占有轨道(HOMO, a_{2u} 和 a_{1u})和简并的最低空轨道(LUMO, e_g),建立了能够较好地描述可见及紫外光谱的能态分布。图 2 即为酞菁化合物能级结构示意图,图中 MLCT 指金属至配体的电荷转移带,LMCT 指配体至金属的电荷转移带。对于酞菁,最初两个容许的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 带即 Q 带和 B 带来源于 a_{1u} 和 a_{2u} 至相同 e_g 的跃迁。B 带和 Q 带跃迁可能受其他带的影响,如 MLCT 或 LMCT 及其相互混合的电荷转移带;此外,若出现电荷转移和配体中心跃迁重叠,光谱还会变得更加复杂。一般而言,酞菁类染料溶液吸收光谱中弱吸收的 B 带即 Soret 带位于近紫外光区(300~400 nm),强吸收的 Q 带位于可见及近红外光区(600~800 nm)。本文的研究主要是针对该染料 Q 带的吸收特性。

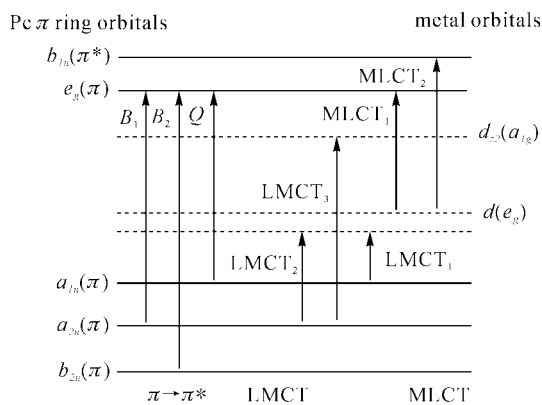


图 2 金属酞菁化合物典型的能级图

Fig. 2 Energy levels in a typical phthalocyanine with the metal orbitals

图 3 给出了不同浓度的 InPc 氯仿溶液的电子吸收光谱,最大吸收波长处的摩尔吸光系数 ϵ 一致,说明在实验的浓度范围内试验结果符合朗伯-比尔定律,因此可以认为此时 InPc 以单体形式存在,其 Q 带位于 695 nm, B 带位于 356 nm,这正是典型的酞菁类单体吸收光谱的特征。该染料在 695 nm 处的 $\lg \epsilon$ 为 5.39,且在 400~620 nm 光区基本无吸收,这比较符合上面所提到的对特定波长激光进行有效防护的要求。

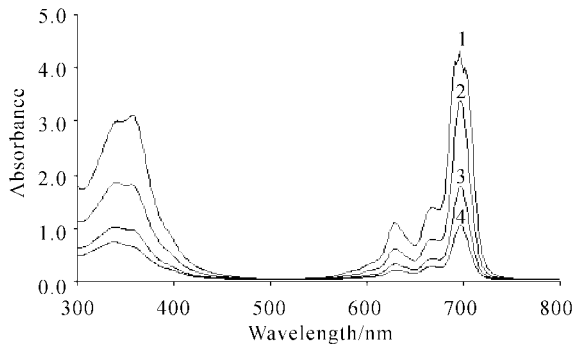


图3 酞菁菁氯仿溶液的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of InPc in chloroform

1: 1.7607×10^{-5} mol/L; 2: 1.3778×10^{-5} mol/L;
3: 7.041×10^{-6} mol/L; 4: 4.593×10^{-6} mol/L

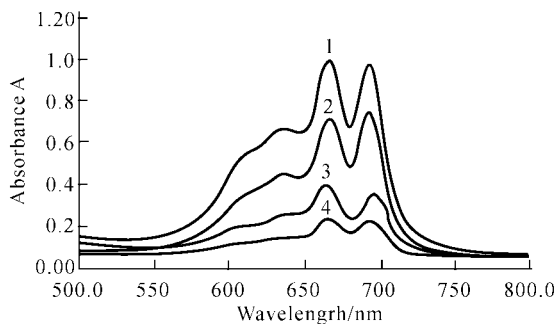


图4 酞菁菁染料的 PMMA 薄膜吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of InPc/PMMA film

1: 16.804 mg/g PMMA; 2: 13.882 mg/g PMMA;
3: 5.882 mg/g PMMA; 4: 3.126 mg/g PMMA

3.2 薄膜光谱

图4给出了含有不同浓度 InPc 的 PMMA 薄膜的 Q 带吸收谱图。与溶液光谱相比,染料在 PMMA 高分子体系中的光谱明显不同,谱图中出现两个吸收强度大致相等的峰,分别为 665 nm 和 690 nm,较溶液光谱有所蓝移,并且吸收带增宽。图5是 InPc 的 PC 薄膜 Q 带吸收谱图,该谱图与 PMMA 高分子体系中的光谱大体相同,图中有两个吸收强度大致相等的峰,分别为 672 nm 和 700 nm,较溶液光谱有所红移,并且吸收带增宽,同一染料在不同介质中显示出不同的吸收光谱,说明 InPc 染料的电子状态对环境十分敏感,染料分子可能发生聚集^[7]。与溶液光谱相比, Q 带的主吸收峰吸收强度大为降低,次吸收峰强度增强。造成薄膜光谱与溶液光谱差别较大的原因除上述提及的聚集外,还很可能由于染料分子在不同高分子体系溶液中发生光降解所致。

3.3 酞菁染料光褪色现象研究

对于酞菁染料,人们一直认为其光稳定性优良,

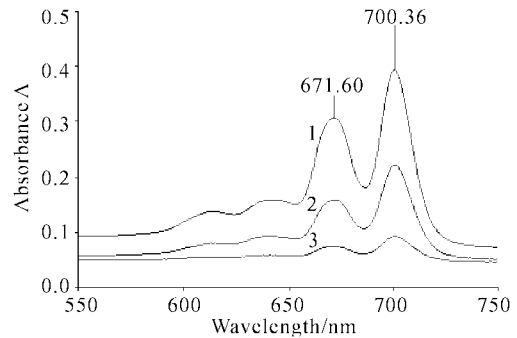


图5 酞菁菁染料的 PC 薄膜吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of InPc/PC film

1: 0.296 mg/g PC; 2: 0.162 mg/g PC; 3: 0.087 mg/g PC

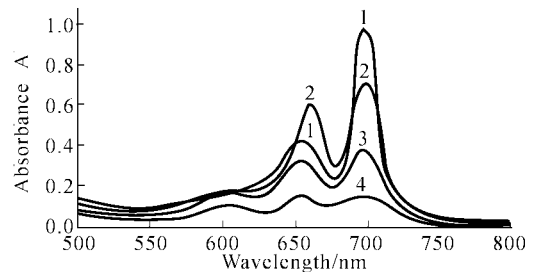


图6 时间对酞菁菁染料氯仿溶液吸收光谱的影响

Fig. 6 Time influence on the absorption spectra of InPc chloroform solution

1: initial solution; 2: 3 days; 3: 16 days; 4: 24 days

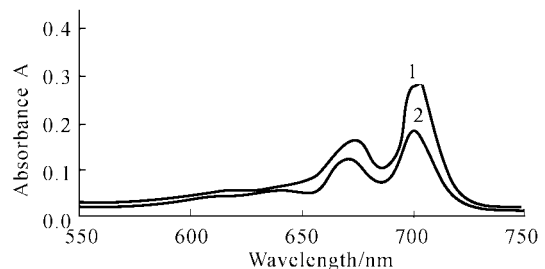


图7 在不同条件下制备的酞菁菁 PC 薄膜吸收光谱

Fig. 7 Absorption spectra of InPc/PC film prepared from different conditions

1: avoid light; 2: exposed to light

它们的许多应用也是基于此性质的。

但本研究发现染料的氯仿溶液室温放置时,其吸光强度随着时间的延长而降低(如图6),且浓度愈小吸光度下降的速度愈快。避光条件下制备的 InPc 薄膜的吸光强度大于在通常条件下制备的薄膜(如图7)。这两组实验均表明染料溶液确实发生了光降解,染料溶液颜色渐浅,由草绿色变为无色,说明该 InPc 大环共轭 π 体系被破坏。InPc 溶液经低温减压蒸发,收集降解产物。经薄板层析法(TLC)分析,其中有两个主要成分,均为无色强紫外

吸收化合物(比位移 $R_{f1} = 0.167, R_{f2} = 0.355$, 展开剂: 乙酸乙酯/石油醚 = 1:8), 且 R_{f2} 为 0.355 的化合物从 TLC 判断含量较大。EI-MS 分析该混合产物, 谱图中基峰质荷比为 188(m/e), 荷质比最大的峰为 203(强度: 13.3%), 在此以上无其他裂解峰。郭霖等^[8]最近报道了三甲基硅取代酞菁的光降解现象。结合本研究实验现象和分析结果, 可判断

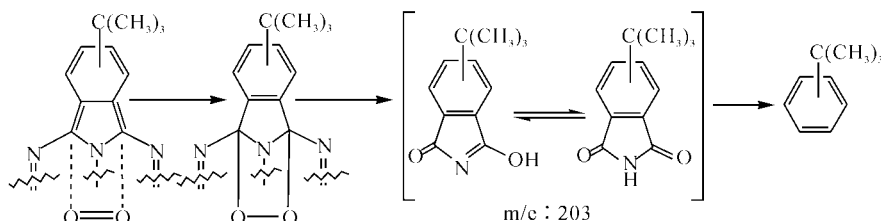


图 8 铜酞菁染料溶液光降解的主要断裂方式

Fig. 8 Primary fragmentation pattern of photograting in InPc solution

在染料掺杂高分子薄膜的制备过程中, 也发现染料溶液与高分子溶液的混合物在室温放置的过程中颜色有所减淡, 但远不及氯仿溶液的光褪色效应明显。同时, 避光制备 InPc 薄膜可以提高薄膜的吸光强度(如图 7)。薄膜的吸收光谱与溶液光谱的吸收峰型差别较大, 这主要是染料降解所致。成膜后, 薄膜室温放置 4 个月其吸收光谱无明显变化。此外, 比较图 4 和图 5, 可发现在不同高分子薄膜体系中, 达到相同吸光强度值所需染料的量差别较大, 根据实验现象和结果推测这主要是染料在不同溶剂、不同浓度及不同的存在状态(溶液或薄膜)中降解速度不同所致。

从上述的研究结果看来, 在应用于激光防护时, 该类染料在具体掺杂到不同的高分子体系如 PMMA 及 PC 时, 应尽量减少有机溶剂参与, 采用有机溶剂参与少且尽量避光的工艺流程。

4 结 论

在玻璃模具中制备了铜酞菁(InPc)PMMA 薄膜和 PC 薄膜, 通过研究该染料的溶液及薄膜吸收光谱, 探讨了其在 694 nm 激光防护上的可行性。结果发现溶液吸收光谱比较理想, 符合激光防护的要求, 而 InPc 薄膜由于染料分子在本实验条件下发生光降解和聚集而使薄膜光谱特点复杂化, 吸收强度有较大的下降, 峰形也有所改变, 故不宜采用此法制备具有理想激光防护作用的薄膜。

该 InPc 染料在有机溶剂中也发生了光降解, 且降解过程中可能的主要断裂方式如图 8, 主要降解产物为图 8 括号中的化合物, 分子量 203, 该化合物在电子轰击下苯环上的叔丁基极易失去一甲基, 变成 m/e 为 188 的碎片离子。结合质谱和 TLC 分析, 可认为该 InPc 在氯仿溶液中光褪色降解得到的主要产物即为此荷质比为 203 的化合物。

致谢 感谢山东大学姜建壮教授提供了铜酞菁染料(InPc)。

参 考 文 献

- 1 M. Hammick. Laser protection for AFVs: the eyes have it [J]. *Int. Defense Rev.*, 1991, **8**:816~818
- 2 Shi De-heng, Xu Qi-fu. Recent development of laser protective materials using nonlinear optical theory [J]. *Optical Technique (光学技术)*, 2000, **26**(1):52~55 (in Chinese)
- 3 J. J. Wall, Jr. T. J. Frey, R. J. Tucker. Ocular protection from laser hazard [R]. AD-A257716, 1992
- 4 K. Y. Law. Organic photoconductive materials; recent trends and developments [J]. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(1):449~486
- 5 V. McKoy, A. Gupta. Transparent protective laser shield [P]. USP 4622174, 1986
- 6 L. R. Milgrom. The Colors of Life: an Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds [M]. New York: Oxford University Press, 1997. 191~198
- 7 Liu Kai, Shen Shuyin, Zhou Qingfu *et al.*. Investigation on the spectral properties and structural features of metal alkoxy phthalocyanine [J]. *Photographic Science and Photochemistry (感光科学与光化学)*, 1996, **14**(2):121~126 (in Chinese)
- 8 Guo Lin, Meng Fan-shun, Chen Kong-chang *et al.*. Study on the photograting of trimethylsilyl substituted phthalocyanine [J]. *Photographic Science and Photochemistry (感光科学与光化学)*, 2001, **19**(2):127~130 (in Chinese)