

腈纶在单波段可见光下的受激发光研究

李建强 徐卫林

(武汉科技学院, 武昌, 430073)

摘要:首次记录腈纶的单波段可见光下的受激发光现象,探讨了激光诱导荧光和光致发光技术的原理及其与腈纶分子结构的关系。对一种腈纶样品的组分及结构进行了光谱分析。

关键词:聚丙烯腈纤维 激光 光致发光 吸收光谱 单色光

中图分类号:TS 102.523

光学性质是纺织材料的物理性质之一,光致发光也是纺织材料一项重要的性质。

光致发光现象,除了在紫外线的照射以外,还可以推及可见光照射^[1]。笔者首次记录了腈纶在单色光下的受激发光现象,并对此作了初步的研究。

1 腈纶的组成及结构

腈纶是聚丙烯腈纤维的商品名称,大都是由第一单体、第二单体和第三单体共聚而成。常规腈纶中的聚丙烯腈含量在85%以上。第二单体一般是含有酯基的化合物,如丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)或醋酸乙烯酯(VAC),其加入是为了减弱其分子的规整性和分子间的作用力,第二单体一般仅占5%~9%。第三单体是加入到纤维中的亲染料基团,因生产厂家而异,有丙烯磺酸钠(AS),甲基丙烯磺酸钠(MAS),苯乙烯磺酸钠(VBS),衣康酸(ITA),甲基丙烯吡啶(MVP),乙烯基吡咯烷酮(PVP),其含量一般在1%左右。-CN中的碳原子和氮原子都是sp杂化,C和N间除一个σ键外,还有两个由p轨道的侧面交盖而成的π键。氮原子的电负性大于碳原子,氰基的碳氮间的电子云向氮原子偏移,使得氮原子带上δ⁻,碳原子带上δ⁺。这样主链上的碳原子的电子云偏向氰基上的碳原子形成极性很强的偶极。这种结构能吸收能量较高的紫外线,避免腈纶的光化学裂解。

腈纶采用阳离子染料染色。由于第三单体的引入,酸性基团的存在和氰基的电子结构特征,腈纶表面带负电荷。在染浴中带负电荷的纤维与染料阳离子发生静电引力而上染纤维。上染腈纶的阳离子染料有偶氮类、蒽醌类、甲川类、杂环类和三芳甲烷类。

腈纶的荧光增白剂是一种有机染料,呈白色至微黄粉末,易溶于水或醇,溶液为无色或浅紫色,有优良的渗透性和匀染性,在纤维上均匀分布后,能从日光中吸收波长为350nm左右的紫外光线,受激发射出波长为450nm的蓝光或蓝紫光,与纤维上的微

黄色相补,使腈纶显得明亮洁白。常用的荧光增白剂有分散性荧光增白剂如布兰克福(Blankophor)CA4236B、布兰克福ACF、尤辉得斯(Uvitex)A、尤辉得斯ERN、麦卡华脱(Mikawhite)ATN,阳离子荧光增白剂如提诺帕(TinOpal)AN、雷可福(Levco-pher)WS,阴离子荧光增白剂如提诺帕WG、布兰克福B、布兰克福WT等。

化学基团无论处在那种化合物里,它的特征吸收峰几乎总是不变的,即落在很窄的波段区域内。腈纶的侧基氰基有强极性,-CN在红外吸收光谱中的吸收特征峰落在波数2240cm⁻¹~2250cm⁻¹(换算波长为4464nm~4444nm)上。吸收率达80%。

2 腈纶的荧光机理

2.1 激光诱导荧光

一些物质分子吸收辐射后,可以产生从基态到激发态的跃迁,无论这种辐射是由何种波长组成,也无无论它是单色激光,还是连续分布的光辐射。普通荧光机理是:基态分子吸收光照的能量跃迁到激发态,处在激发态的分子由于自身结构的原因,选择以光发射的形式释放能量回到基态而发光。当在激发或单色性较强的可见光的照射下,由于辐射是特定波长,分子中电子恰好发生由基态到激发态的共振跃迁,这种激发态分子随即自发射出荧光,这就是激光诱导荧光。

2.2 斯托克斯规则

即物质发光的波长总是大于吸收的波长。用紫外光激发发光材料,可以得到可见光区域的各种颜色的发光;用蓝光激发,就只能得到红光、橙光,至多是绿光。这符合能量守恒的原理,也就是说发光的光子能量必然小于激发光的光子能量^[2]。

2.3 腈纶的荧光机理

要考虑具体的腈纶品种。例如以与丙烯酸甲酯和衣康酸共聚的腈纶为例,大分子支链中的-CN有两个π键,-CO有一个π键,电子对流动性大,较易

发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 这些不饱和键都有增强荧光的作用。而主链上的 $-C-C-$ 结构没有特别之处, 属于饱和链, 单键 $-C-H$ 的电子对的活动性小, 激发能量要很大, 只能吸收波长很短的辐射, 对波长为 100nm 的远紫外线有吸收现象。纤维本身的元素都属于较轻的一类, 不会影响系间窜越的几率。所以总的效果是增强荧光。

腈纶的阳离子染料在特定的激发波长下也会增强荧光, 用了荧光增白剂更是这样。

3 腈纶在单波段可见光下的受激发光现象

颜色是光作用与人眼所引起的一种视觉反映, 没有光便没有色。光是客观存在的, 而颜色则带有很大的主观性。人们看到的非发光体的颜色, 就是该物体不吸收或吸收较少的色。在可见光范围内, 一定波长的光与另一一定波长的光以适当的比例混合后得到白光, 这两种有色光称为互补色。也就是说物体(非发光体)的颜色是被吸收的光的补色, 即物体吸收光谱曲线中, 最大摩尔吸光度 ϵ_{\max} 对应的波长 λ_{\max} 的补色。

3.1 单波段仪器原理

仪器是由公安部物证鉴定中心出品的 WJ 多波段源—12A 型仪, 内部采用干涉式滤光片。干涉式滤光片由两层反射率高, 但能部分透射的银膜组成的。在这两层银膜之间, 用一张不吸光材料制成的隔膜分开。银膜是用高真空镀膜方法沉积在玻璃上的。把这两个镀银的玻璃板和透明的隔膜粘在一起, 并使透明膜的厚度为所要透过的光的半波长或半波长的整数倍。由于光的干涉作用, 这种滤光片对该波长的光有很高的透射率, 而其它波长的光将会绝大部分地被反射或被散射掉。该仪器能够产生从 415nm~570nm, 即从紫到红的十余种波长的单色可见光。液晶显示波长值, 单色性较好。

紫外线是不可见光, 物体发射的荧光容易直接观察到。观察可见光激发荧光是, 由于入射光是可见的, 会干扰荧光颜色和强弱的视察, 所以必须消除入射光和纤维的反射光的影响。在单色光照射下观察纤维的光致发光现象, 必须给观察者的眼睛、照相机的镜头戴上与入射光互为补色的滤色片, 才会使观察视野暗下来, 而观察到的荧光就会更为真实和明显。

3.2 腈纶在450nm波段下的受激发光现象

运用 WJ 多波段光源—12A 型仪, 在暗室里用 450nm 蓝光作为光源, 用紫红色的滤色片罩住人眼和照相机镜头, 对常见的纺织纤维如棉、毛、丝、麻、粘胶、涤纶、腈纶、锦纶、维纶、丙纶、氯纶等进行照射和观察。只有一些腈纶纤维有明显地受激发射现象, 而其它纤维则在 450nm 可见光照射下不产生明显的光致发光现象。

选用在 450nm 可见单色光下光致发光明显的几种腈纶纤维, 它们在自然光下分别呈大红、橘红和粉红色, 未用荧光增白剂处理, 观察可见它们光致发光现象明显, 呈“发光纤维”状态。“发光纤维”见图 1。

从观察可看出, 染成不同颜色的几种腈纶纤维在蓝色的单波段光照射下都发出红光, 这说明光致发光现象不是由于染料而引起的。同时红光比蓝光的波长要长, 这说明材料在光致发光的过程中存在着能量损失, 这与斯托克斯规则相符合。

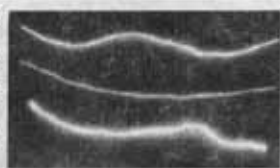


图 1 在 450nm 可见单色光下的腈纶状态

腈纶的荧光对杂质和染料极为敏感, 往往会使荧光增强或猝灭。染料之所以呈现出各种颜色, 是由于染料能吸收可见光中较多某一波长的光, 而其本身显现的颜色就是吸收光颜色的补色。然而这并不表示染料仅吸收这一波段的光。但我们在不同波段的单色光下照射不同颜色的样品, 却发现它们辐射出几乎同样弱弱的荧光。由此可认为, 腈纶分子结构是其在可见单色光下光致发光的主要影响因素。

4 腈纶样品的红外光谱吸收分析

实验仪器为美国 NICALET 公司生产的 170—

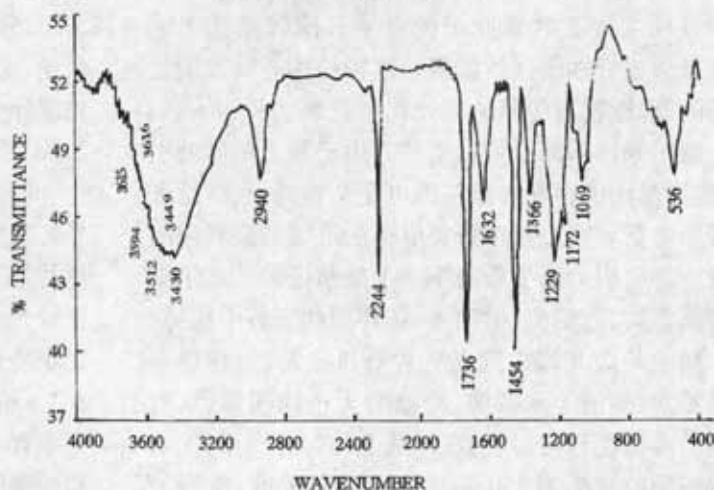


图 2 橘红腈纶样品的红外吸收光谱

SX—付立叶变换红外光谱仪。将橘红的腈纶样品切碎,与溴化钾晶体研磨,用压片机制成混合压片。

在腈纶的红外光谱图上,由于溴化钾晶体吸湿,再加强干燥,光谱图上在 3450cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 两处附近仍然有假谱带。光谱图中 2243.980cm^{-1} 为聚丙烯的氰基—CN的基团频率, 2940.472cm^{-1} 为烷烃结构— CH_2 —CH—的基团频率, 1736.281cm^{-1} 为第二单体丙烯酸甲酯的羰基—C=O的基团频率。光谱图中 3430.468cm^{-1} 、 3449.218cm^{-1} 、 3479.164cm^{-1} 、 3511.570cm^{-1} 、 3594.363cm^{-1} 、 3615.089cm^{-1} 、 3626.062cm^{-1} 等频率均落在氢原子成键伸缩震动频率区。其中可能含有—OH或— NH_2 ,或者是由于水分子引起的假谱带。光谱图中的指纹区的 535.858cm^{-1} 比较特殊,因此应该是—C—Br卤代基团。指纹区不比基团频率区,各种振动模式及相互作用繁杂,除了几种特殊的振动模式外,其它的很难确定其归属。双键振动

频率区也是如此。

5 结 语

虽然对纺织材料的发光研究的报道较少,但材料荧光性质的应用还是会很多。如舞台演出服装以及时装的发光艺术效果;儿童、警察穿着的发光服装;局部领域里取代荧光增白剂、荧光染料的发光纺织品;在防伪领域,单波段可见光发光纤维更有其独到的防伪功能。

单色光的照射下的荧光现象在技术上比较容易突破,既有一定的技术门槛又较容易普及。此外,纺织纤维的光学及光化学性质也很值得探讨,如光敏变色纤维等。相信后续的研究,会有美好的未来。

参 考 文 献

- 1 N.J特罗著,姚昭明等译.现代分子光化学.北京:科学出版社,1987.
- 2 徐叙容等.发光及其应用.长沙:湖南教育出版社,1994:83~85.