

聚合物系统中的传能和光化学

任 孝 修

(北京化工学院)

提要 评论了聚合物系统中非辐射能量传递类型,影响能量传递的因素,以及能量传递同聚合物光化学的关系,附22篇文献。

关键词 能量传递、光物理(或聚合物光物理)、激基络合物、敏化和猝灭、天线效应、聚合物光化学

太阳光主要由长波的可见光和短波的紫外线组成,其中大部分是可见光。汞灯、荧光灯、氙灯这些光源,则主要以发射紫外线为主,也同阳光一样,各有自己的波长分布(发射光谱)。

当光作用于聚合物系统时,分子吸收光能,可以引起光化学反应。但是光的能量视其波长可大小。波长长能量小,波长短能量大。紫外线波长短,能量大,容易激发分子发生光化学反应;可见光波长长,能量小,不易使反应发生。 $E=h\nu=h/\lambda$ 。

如何让作用于聚合物系统的不同波长的光能得到充分利用,以促进光化学反应;或者让吸收后的光能得以消散,阻滞光化学反应,这是既有理论意义又有实用价值的课题。利用聚合物系统的传能过程,将是解决这个课题的途径之一。

概 述

传能是自然界的普遍现象。植物叶绿体光合过程就是个典型的例子。当光照射到植物表面时,光能可以沿着叶绿体里的叶绿素,传递到反应中心,而发生光化学氧化还原反应(图1a)^[1]。在植物的叶绿体内,反应中心只占极少数,靠直接吸收光能的很小,所以反应能主要靠叶绿体中大量的叶绿素吸收富集而来。另外,能量沿叶绿素传递的速度很快,可以

在 10^{-12} 秒内完成。生物学家把这种传能现象叫做“天线效应”。

在植物叶绿体内发生的传能过程,能否用某些合成的聚合物加以模仿(图1b)?由于世界能源将面临短缺,从太阳能利用的观点出发,这是一个很吸引人的研究课题。并且目前已经合成出了一些模拟“天线”作用的聚合物。这离实用虽然还有距离,但是利用大分子链的传能来富集太阳能,而转变成化学能,甚至直接转变成电能,是完全有希望变成现实的。

聚合物系统的传能和光化学的探讨,最早开始于聚合物光氧化机理的研究^[2]。现在已经证实,猝灭(quenching)和敏化(sensitization)这两种典型的传能过程,对聚合物的光氧化降解和光稳定,起重要的作用^[3,4]。在光敏性聚合物的应用中,常常少不了传能的敏化剂。在生物高分子领域,近年来已有很多报道^[5,6],谈到能量在如植物、酶、细菌以及细胞等天然物质中的传递过程。例如,在酪氨酸、核酸等几种有关生命的生物高分子中发现的分子内部传能过程,对光生物过程起着微妙的作用。又如,人的视觉也同能量传递有关。除此之外,利用传能过程中的发射光谱,建立起来的光探针物理方法^[3],可以研究聚合物链结构。当然还可以应用到其它领域中去。

关于有机分子的能传过程,已经有比较系统的研究。美国哥伦比亚大学N. J. Turro详细讨论过^[7]。有机分子进入聚合物中后,仍然

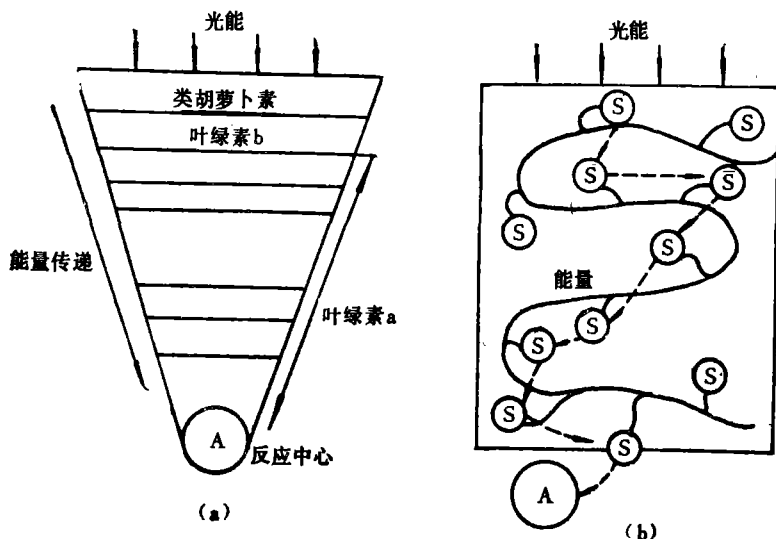


图 1 (a)植物叶绿体光合过程中的能量传递；(b)含有传能基团(S)聚合物的传能过程

可以保留原来的光物理性质和传能性质。当然，有机分子在两种不同环境中的分子扩散能力或基团的扩散能力不同，这和高分子化学反应的情况很相似。但是，有机分子在结合进聚合物分子链中以后，发色团常常密集分布在同一条大分子链的线团中。这样，即使在稀溶液里，局部范围内仍然会有很高的发色团浓度。这就是光激发能量可以有效地沿着大分子链传递的原因。这种传递不受扩散所控制。这一点是传能过程在聚合物系统中所特有的性质。

传能的方式^[3]

聚合物系统的能量可以在分子内传递(图2)，或者在分子间传递(图3)。当然也可以先在分子内传递，再在分子间传递或反之也行。

这种传能过程按分子或基团的激发态来分类，则主要有单线态传递和三线态传递。其次，有三线态变单线态的传递，如三线态的双光子湮没(annihilation)，三线态受氧分子猝灭等。此外，还有其它一些传能方式。

作者在研究光激发能在两种模拟合成的“天线”聚合物(图4)里的传能过程中^[8,9],

单线态和三线态，不仅可以在同一条大分子链里同时传递，而且还可以发生循环传能(图5)。

图5表示了单线态(S_1)和三线态(T_1)自

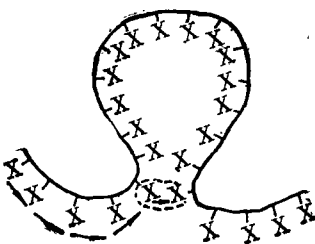
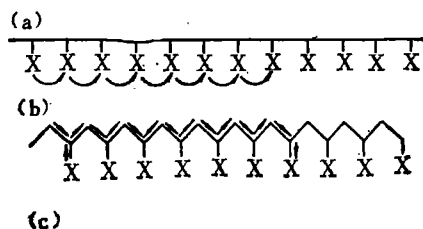


图 2 聚合物系统分子内的传能
沿大分子链的发色团侧基传能；(b)沿主链传能；(c)沿卷缩的大分子链进行短路传能

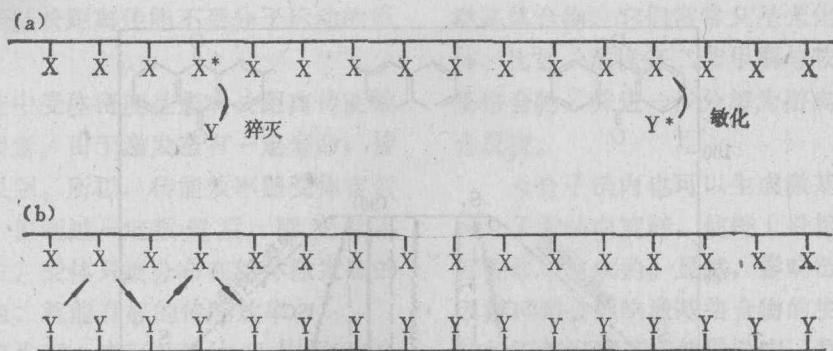
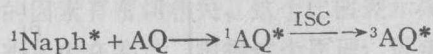
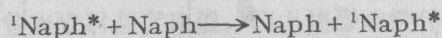
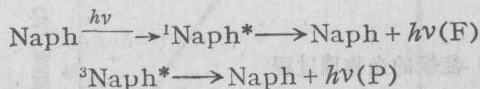


图3 聚合物系统分子间的传能

(a)小分子和大分子链之间的传能(猝灭和敏化);(b)大分子链之间传能

triplet), 在这种“天线”聚合物里的物理传能过程。其步骤可能如下:

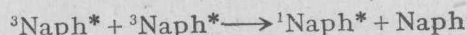
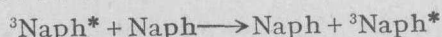
1. 萘发色团(Naph, 自naphthalenyl)受光照激发, 生成的单线态部分发射荧光(F, 自fluorescence)回到基态(S_0)。或者经系间窜跃(ISC, 自interstitial crossing)成三线态。一些三线态发射磷光(P, 自phosphorescence)回到基态:



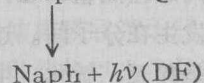
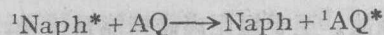
3. 三线态蒽醌基回过来又传能给萘基:



4. 三线态萘基沿分子链迁移传能, 发生双光子湮没:



5. 双光子湮没生成的单线态萘基, 可以再次传能给蒽醌基, 或者发射延迟荧光(DF, delayed fluorescence)回到基态。



这种循环传能是一系列彼此互相竞争的过程, 既复杂又有趣, 见图5。

如果把聚合物系统能量传递按机理来分, 则主要有两大类: 一类是长距离 Förster 共振传能; 另一类是短距离碰撞传能。前一类只在大分子内发生, 按照这种机理, 激发能可以从大分子链的一个位置传递到相当远的另一个位置上去(图6)。不同的激发态, 传递距离不同。作者测出单线态在聚乙烯基萘分子链上的传递距离的为30个萘基^[9]。Encinas等测出三线态在聚苯基乙烯基酮上的传递距离可长达750个酮基^[10]。这就是说, 三线态传递距离要比

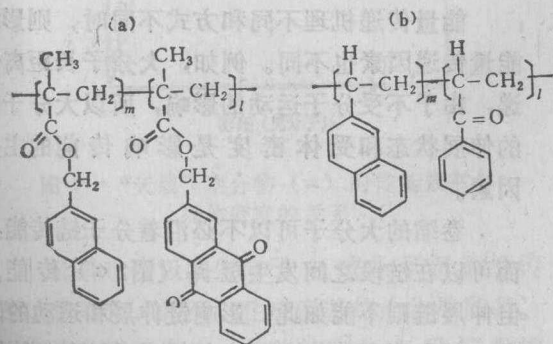


图4 模拟合成两种的“天线”聚合物

(a)甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸蒽醌甲酯的共聚物; (b)乙烯基萘与苯乙炔基酮的共聚物

2. 萘的单线态沿分子链迁移, 把能量转移给蒽醌基(AQ, 自anthraquinonyl), 后者系间窜跃成三线态:

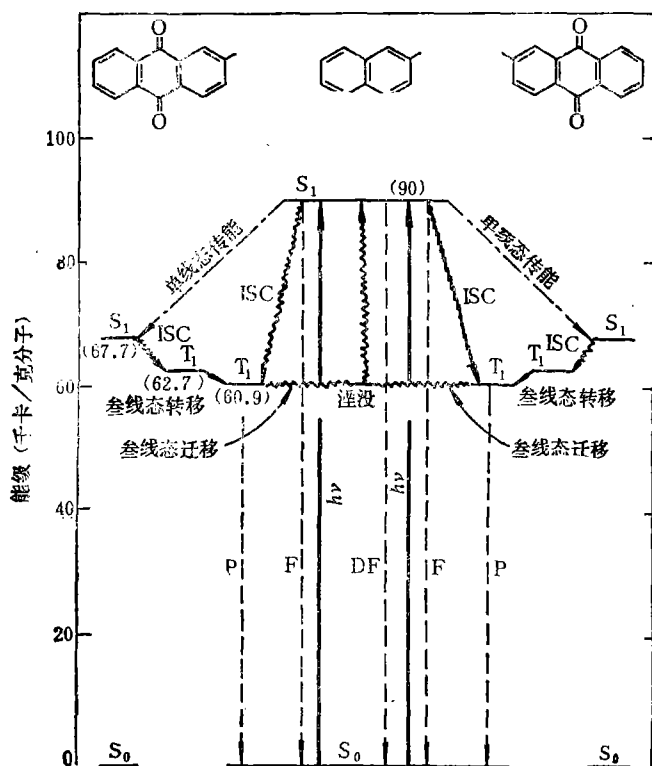


图 5 “天线”聚合物 (b) 能级的光物理过程

单线态远得多。这是由于三线态寿命比单线态长的缘故。至于短距离碰撞能量传递，可以发生在分子内，也可以发生在分子间。这种能量传递机理的结果可以是猝灭、敏化、生成激基络合物（激基络合物指 exciplex）等。

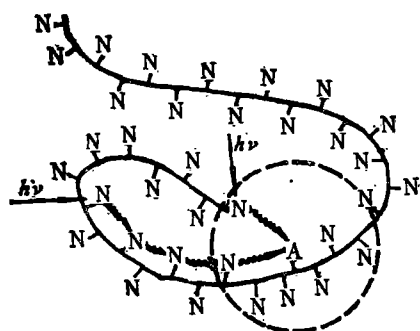


图 6 激发态靠“天线”聚合物分子链长距离共振传能
N-传能的萘基；A-传能的葱醌基

影响传能的因素^[3]

能量传递机理不同和方式不同时，则影响能量传递因素也不同。例如，大分子长距离传递，由于不受分子运动的影响，所以大分子链的伸展状态和受体密度是影响传能的主要因素。

卷缩的大分子可以不必沿着分子链传能，而可以在链段之间发生短路（图2 c）传能。但伸展链则不能如此。影响链伸展和运动的因素，都会影响传能。其中包括分子链的结构（聚合物或共聚物的组成及分布）、柔性、规整性、聚集态、共混聚合物的组成及其混溶性、分子量、溶剂、温度等。对于高度卷缩的大分子线团，由于发生高效率的短路传能，所以不管聚合物是处在溶液状态还是固体状态，在室

温还是液氮低温,传能效率都相差无几。由此也证明了分子链长距离传能不受分子运动的影响。

大分子链中受体密度是影响长距离传能效率的另一个因素。由于激发态有一定寿命,传能距离受到限制。所以,传能效率随受体含量提高而增加。但超过一定数量后,则变化不大。也就是说,受体只要分布在给体激发态的传能范围以内,就能有好的传能效率。

生物学家发现,青豆叶绿体平均每200个叶绿素分子中,仅有两个受体活化中心,因此应该有很高的传能效率。又如,作者模拟合成的“天线”聚合物(图4a),其传能效率开始时随蒽醌基含量增加而增加,但当受体浓度超过2%时,能量传递效率已经达到了80%左右^[8](图7)。

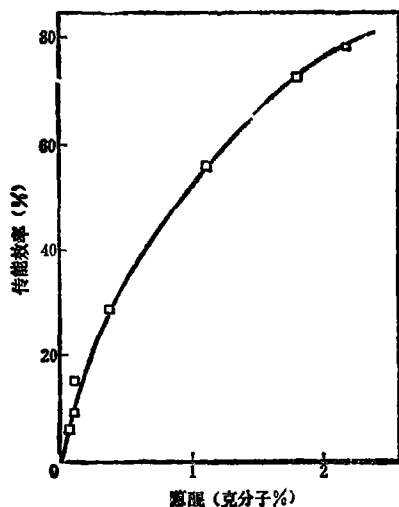


图7 “天线”聚合物(a)的传能效率与受体密度的关系

此外也可以发生分子内或分子间碰撞传递、像敏化、猝灭、生成激基络合物等即是。如果在分子间发生,传能效率主要受扩散控制。

生成激基络合物是一种重要的传能方式。当激发态分子或激发态基团和另一个基态分子或基团碰撞时,原激发态分子或基团本身如果不回到基态,而是同碰撞对方形成一种能量

降低了的激发态中间体时,这种中间体称之为激基络合物。它们常常又是光化学反应的中间体。比如,激发态二苯甲酮与胺有可能生成激基络合物,并进一步分解为游离基,引发光聚合反应。

大分子链内也可以生成激基络合物。即是靠分子链的内旋转,使链上最接近的两个基团相互作用生成的。显然,影响链伸展和运动的因素,都会影响激基络合物的生成。在分子冻结的液氮温度下或伸展链中,都不能生成分子内激基络合物。

顺便还要提到的是,能形成激基络合物的聚合物体系,它的激基络合物和原始激发态的二者荧光发射强度比值,同上述影响链伸展和运动的因素有密切相关,这个比值表示聚合物系统很多内在特性。根据这个原理,近年来每发展起来一种光探针新方法,可以用以研究聚合物链结构和动力学,以寻找出共混聚合物的最佳组成。用这种方法,还可以为高分子光化学研究,提供大分子链发色团行为的重要信息。

传能和聚合物光化学的关系

通过能量传递研究,可以知道那种聚合物系统的结构吸收光子后,以发生光物理过程为主,那种结构以光化学过程为主,这对实际应用有重要指导作用。

例如,聚合物要耐阳光老化,就希望其中含有可以转移和消散能量的物质,以通过光物理过程,把聚合物吸收的能量变成光或热消散掉,以尽量减少聚合物的光化学过程。另一方面,如果要得到光敏性好的聚合物,就希望它的结构可以把吸收的光子能量,尽可能多地传递到反应中心,以发生光化学反应。可见,能量传递同聚合物光化学有密切相关。下面举例说明:

1. 聚合物的光氧化降解和光稳定性

大多数烃类聚合物及户外发生的光降解反

代”。

感光性聚合物的感光灵敏度，是衡量它的品质优劣的重要指标。要得到光敏性好的感光性聚合物，就希望其组成可以最大限度地吸收和利用光子的能量。许多感光性聚合物的光敏基团，只能吸收能量较高的远紫外或紫外区部份的短波的光能，从而激发光化学反应。在聚合物里加入增感剂（或称敏化剂），可使这些化合物用波长较长的光，即能激发，激发态增感剂通过分子间三线态，把吸收的光能传递给聚合物的光敏基团。结果，就可以使汞灯光中很多聚合物原来不能吸收的长波光能得以利用，达到增感效果，因而，具有很重要的实际用途。

聚乙烯醇肉桂酸酯（商品名KPR），是如今普遍使用的光致抗蚀剂。在某些三线态敏化剂存在下，用紫外光照射发生的光二聚反应，可以增感到近紫外甚至可见光区。这样，在同样光源照射下，加入增感剂，能够明显提高聚合物的光化学反应速度，可以提高KPR的感光

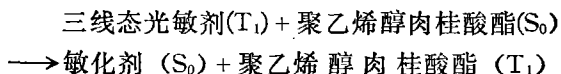
表 1 光二聚型聚乙烯醇肉桂酸酯的增感剂⁽¹⁾

种 类	名 称	相对感度*	三线态能级(千卡/克分子)
硝基化合物	5-硝基苄	750	54
	2-硝基苄	113	59
硝基苯胺衍生物	N-乙酰-4-硝基苯胺	1100	52.5
	4-硝基苯胺	100	55
	4-硝基-1-萘胺	0	49.4
蒽酮类	2-酮基-3-甲基-1,3-一二氮杂苯并蒽酮	500	—
醌 类	1,2-苯并蒽醌	500	—
	9,10-蒽醌	100	—
	4-硝基联苯	200	58
联苯类及苯酮类	二苯甲酮	20	70
	米氏酮	650	61
	结晶紫	250	—
三苯甲烷染料	(经过氧化物陈化)		
	曙 红	0	42
其它染料	四碘荧光素	0	42
	1-甲基-2-苯甲酰-一次甲基-萘并噻唑啉	1400	—

* 相对感度以不加增感剂的聚乙烯醇肉桂酸酯感光速度为1进行比较。聚乙烯醇肉桂酸酯的三线态能级估计值 $E_T = 50 - 55$ 千卡/克分子。

速度好几百倍。

聚乙烯醇肉桂酸酯敏化增感的机理，是由于添加的增感剂的单线态能级比肉桂酸酯的单线态低，可以受较长波光激发，而其三线态能级又比肉桂酸酯的三线态高，因而可以把吸收的较长波的光能传递给肉桂酸酯的缘故。

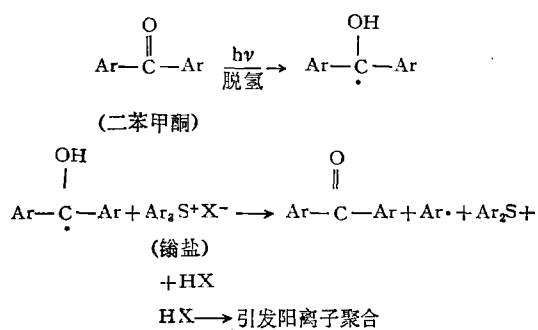


↓

光二聚反应

由表 1 可见，敏化剂的三线态能级必须高于肉桂酸酯的三线态能级，才能起增感作用。而且两者的能级相差接近时，分子间碰撞传递增感效果最好。增感剂的这种选择条件从三线态传能的能级示意图（图8），可以得到满意的解释。

利用光敏剂的直接传能和间接传能，还可敏化阳离子光聚合^[20]。如用光敏二苯甲酮鎗盐引发阳离子光聚合时，使鎗盐吸收光的波长，从原来的 $<250\text{nm}$ ，延伸到 $300 - 400\text{nm}$ （即汞灯发射光的主要谱区），从而使灯的利用率大大提高。这为阳离子光聚合工艺的商业化，解决了重大技术难题。这种新工艺，还解决了氧抑制一般光聚合反应的麻烦问题，敏化机理推测如下：



由此产生的酸，可以引发阳离子光聚合。

3. 聚合物的富集能量的功能——“天线效应”^[3]

在加拿大多伦多大学Guillet教授实验室，这几年来，对大分子“天线效应”作了系统的理论和应用研究。在探讨大分子链传能规律的

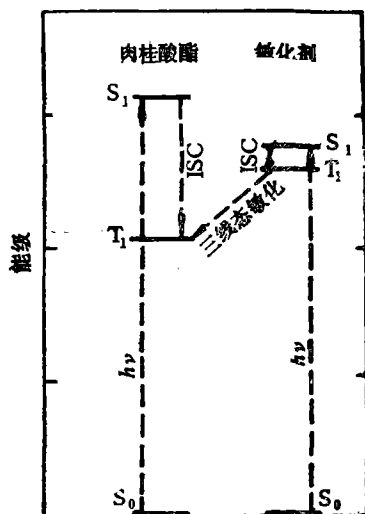
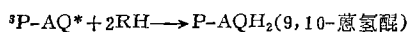


图 8 不同分子间三线态敏化传能级示意图

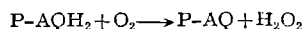
基础上,人工设计合成出一些具有“天线效应”功能的聚合物,用来模拟绿色植物的光合作用,以作富集太阳能的研究,最终目标是将太阳能转变成化学能式电能的。

(1) 探索将太阳能转换成化学能 含蒽醌活化中心的聚甲基丙烯酸萘甲酯(图4a),是合成的模型聚合物里,活化中心接近绿色植物的一种,萘基是这种大分子的传能基团。

研究表明^[8],当聚合物含有约2%蒽醌,就具有类似叶绿素的传能效率(~80%)。激活后的蒽醌,在遇到含活泼氢的化合物时,如水时,三线态蒽醌便可还原成蒽氢醌。由于醌类化合物具有可逆氧化还原性质,蒽氢醌在一定条件下可以自动氧化成蒽醌,同时生成过氧化氢。这就是说,通过这个循环过程,有可能将光能换成可以储藏的过氧化氢化学能。

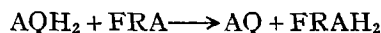


(或 H_2O)



自动氧化

这种激活的三线态蒽醌,还能敏化维生素C(ASA, ascorbic acid, 即抗坏血酸)同坚牢红A(FRA, fast red A, 即黄光酸性红)的氢化还原反应^[21]。



这里坚牢红A,在氧化还原反应中起类似氧分子的作用。

这种聚合物里,只含少量的蒽醌基,蒽醌基本身只吸收很小部份光能,而产生光化学活性。但是由于“天线效应”,大分子链中其余98%以上的基团,可以吸收光能后传递给蒽醌。这就明显提高了蒽醌的有效吸光能力。

至今合成的模拟“天线聚合物,其分子链传能基团的吸光范围一般都在紫外区。而太阳能的光谱范围大部份是可见光。因此,从实用角度考虑,要想充分利用太阳能,模拟“天线”聚合物传能基团,必须是能受阳光波长激发的大环、稠环或共轭多烯。

据报道^[5],为模拟植物光合反应,已制得一种用类胡萝卜素多烯(carotenoid)同卟啉(porphyrin)以共价键相联结的大分子化合物(图9),其中起“天线”作用的是共轭多烯,它具有富集和传递阳光主要发射波段能量的功能,其传递效率约为25%,可能有实用价值,卟啉是植物叶绿素的基本组成,可用以来模拟反应中心。不过,要使卟啉成为具有光合作用的活化中心,需要在卟啉结构中再联入有可逆氧化还原性质的苯醌基团。有一种称之为P-Q(porphyrin-quinone)分子的化合物(如ZnP-3-Q),是比较理想的选择目标(图10)。这种分子具有光化学电荷分离能力^[5]。

模拟“天线”聚合物要考虑的另一个条件是,传能基团激发态的能级必须高于受体活化中心相应激发态的能级。这样,大分子链才会像水往低处流一样传递能量。从萘-醌系统的能级图(图11)^[22],如果传能基团是萘基,那么,萘醌和苯醌都是合乎要求的活化中心。但是,蒽醌的单线态能级虽然比萘的单线态低,但三线态能级比萘的高,这样将发生能量循环传递,导致部份光能损失,显然不是理想的活化中心。

受体的光化学活性当然也是设计“天线”聚合物的选择因素。除此以外,分子链的伸展状况和受体密度,从传能效率角度看,都应予

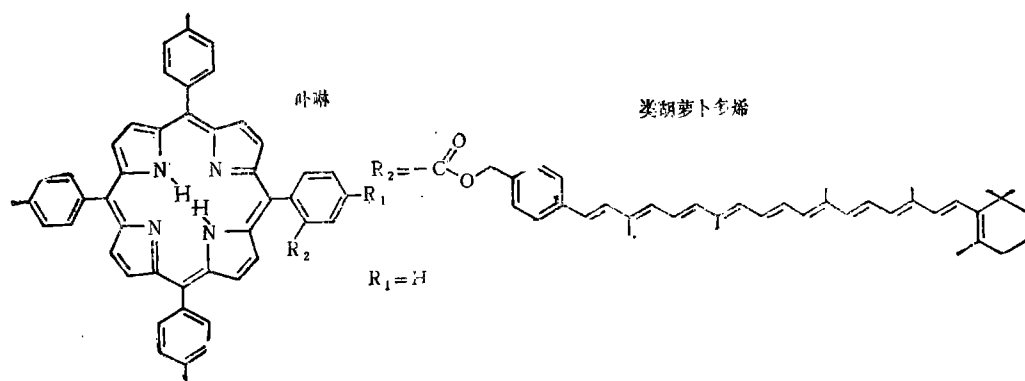


图 9 类胡萝卜多烯-卟啉化合物

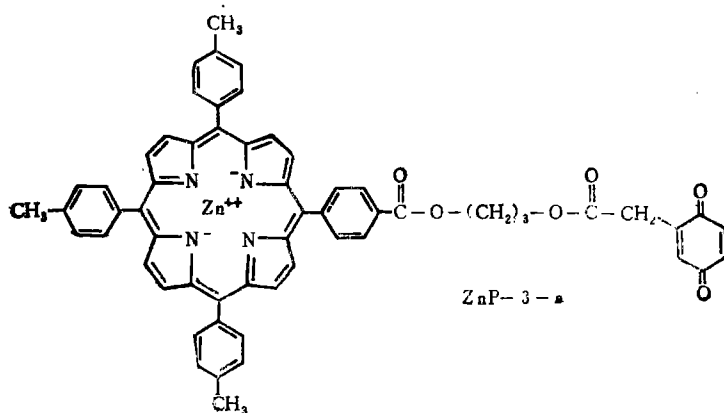


图 10 P-Q分子化合物

仔细筹划。

(2) 探索将太阳能直接换成电能 利用聚合物“天线效应”富集光能的作用,可以发展新型的有机太阳电池。设想图示如下:

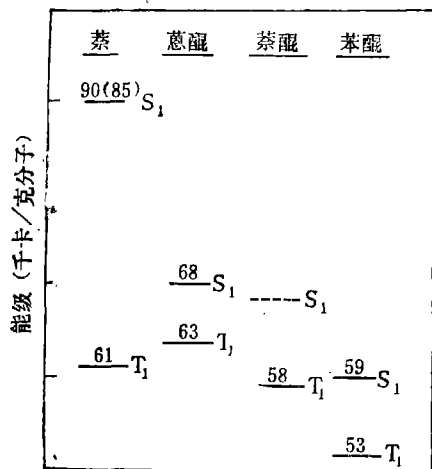


图 11 萘醌系统的能级

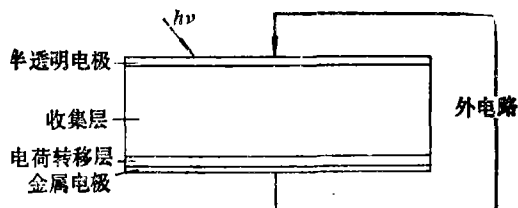


图 12 设想的新型阳光电池示意图

光通过半透明电极，进入由“天线”聚合物构成的收集层。经大分子链传能，到达下面

的电荷转移层；又通过分子间传能，把吸收的光能传给转移层分子。这种称为 P-Q 分子的转移层分子结构，既有电子给体，又有电子受体，因而具有光化学电荷分离和转移电子的能力。单独 P-Q 分子吸光能力很弱。在 P-Q 分子层上涂以“天线”聚合物时，相当于扩大了它有效的吸光面积。当 P-Q 分子俘获由收集层所富集来的光能时，便发生光化学电荷分离，于是电子从光激发的给体到受体，同时产生的电流经外电路再返回收集层，随即回到 P⁺ 状态的给体，使它重新还原。

显而易见，收集层的“天线”聚合物，必须能吸收阳光的大部份波长，消光系数要大，其激发态应当有足够长的传能距离和最小的失活速度。因此，就要尽量避免收集层中形成激基络合物或发生猝灭。只有这样，从收集层到电荷转移层的能量传递才最有效。另外，聚合物还要有好的导电性，符合这些条件的“天线”聚合物正在研究中。

(3) 提高感光性聚合物的灵敏度 利用天线效应，还可能提高某些感光性聚合物的感光灵敏度，假设这类聚合物含 99% “天线”基团，其余 1% 是起光化学反应的活化中心，由于“天线效应”，理论上可以把活化中心的消光系数提高近百倍。这样，聚合物的感光灵敏度会有明显提高。

总之，随着近年来聚合物光物理和光化学的发展，用能量传递的光物理方法，来研究聚合物的光化学，研究链络合物动力学，不仅有理论意义，还有广阔的实际应用前途。“聚合物光物理和光化学”这门科学，在高分子学科中形成了已逐渐受人瞩目的新分支。

参 考 文 献

[1] Shigeo Tazuke, Haruo Tomono, Noboru Kit-

- amura, and Kaname Sato, *Chem. Lett.*, 1979, 85-88.
- [2] Guillet, J. E., *Pure & Appl. Chem.*, 1972, 30, 135.
- [3] Guillet, J. E., "Polymer Photophysics & Photochemistry: An introduction to the Study of Photochemical Processes in Macromolecules", Camp. Univ. Press, 1985.
- [4] Ranby, B. and Rabek, J. F., "聚合物的光降解，光氧化和光稳定" 科学出版社，1986.
- [5] "Third International Conference on Photochemical Conversion & Storage of Solar Energy" Univ. of Colorado, Boulder, USA., Aug 1980.
- [6] "Luminescence from Macromolecules-Biological & Synthetic Eighth Katzir Conference", New York USA., June, 1980.
- [7] Turro, N. J., "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978.
- [8] 任孝修, Guillet, J. E., *Macromolecules*, 1985, 18(10), 2012.
- [9] Holden, D. A., 任孝修, Guillet, J. E., *Macromolecules*, 1984, 17(8), 1500.
- [10] Encinas, M. V., Funabashi, K. and Scaiano, J. C., *Macromolecules*, 1979, 12(6), 1167.
- [11] Guillet, J. E., *Pure & Appl. Chem.*, 1980, 52, 285.
- [12] 潘江庆、张灿，感光科学与光化学，1983, 3, 57.
- [13] 胡兴洲、顾立莹、马振民、崔孟元，高分子通讯，1982, 1, 32.
- [14] Klemchuk, P. P., Polymer Stabilization & Degradation ACS Symposium SER IES, 1985, 280, 55.
- [15] Cicchetti, O., *Adv. of Polym. Sci.*, 1970, 7, 70.
- [16] Guillet, "Consicleration for the re-use & Disposal of Polymeric Matenals", Univ. Toronto, Inst. Environ. Stud, [Publ] EL-6, 1977.
- [17] Saburo NonoGaki, *Polymer Engineering & Science*, 1983 23(18), 985.
- [18] 永松元太郎，感光性高分子，科学出版社，1984.
- [19] William S. Deforest, "Photoresist, Material & Processes", McGraw-Hill, Inc., 1975.
- [20] William C. Perkins, *J. Radiat. Curing*, 1981, 8(1), 16.
- [21] Nakalira, T., Shinomiya, E., Fukumolo, T., Iwabuchi, S. and Kojima, K., *Eur. Polym. J.*, 1978, 14, 317.
- [22] Birks, J. B., "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley, New York, 1970.

ENERGY TRANSFER IN POLYMER SYSTEMS AND PHOTOCHEMISTRY

REN Xiaoxiu

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

Summary Various types of non-radiant energy transfer in polymer systems, factors to effect the energy transfer, as well as the relationship between energy transfer and polymer photochemistry were reviewed with 22 references.

Key words Energy transfer, Photophysics (or Polymer photophysics), Excimer (or Exciplex), Sensitizing & Quenching, Antenna effect, Polymer photochemistry

(上接第57页)

以上介绍的是石油树脂的主要用途。此外,它还可用作牛皮纸的添加剂、填隙堵缝材料、各种密封剂、水泥的养生剂以及建筑用的涂层等。

如上所述,石油树脂在国外已有大量生产和应用,但在我国还差得远。我们已能做出合乎要求的产品,正在与一些工厂商量推广应用的问题。希望不久以后石油树脂能够在我国得到发展。

参 考 文 献

- [1] 林日出夫, 有机合成化学, 1978, 36(6), 533.
- [2] 大河原信, オリゴマー, 1976, 252.
- [3] 古川淳二, オリゴマーハンドブック, 1977, 323.
- [4] 片坂明卿, 接着, 1971, 15(9), 28.
- [5] 驹井久高, 井上久昭, 高分子加工, 1976, 25(8), 13.
- [6] 同上, 1976, 25(7), 11.
- [7] 同上, 1976, 25(5), 4.

PETROLEUM RESIN

FANG Shibi and JIANG Yingyan

(Institute of Chemistry, Academia sinica, Beijing)

Summary Petroleum resin is prepared by polymerization of aliphatic olefines containing about C_5 fraction or aromatic olefines containing about C_9 fraction. Petroleum resin can be dissolved in various polymers to improve their tackiness, water resisting property, chemical resistant etc. So it is widely applied to pressure-sensitive adhesive, hot-melt adhesive, traffic paint, viscosity increaser for rubber, printing ink, hydrophobic agent for paper etc.

Key words Petroleum resin