

聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯的光物理、 光化学及电导

陈力生 刘同明* 漆宗能

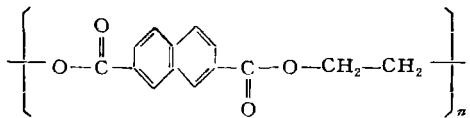
(中国科学院化学研究所, 北京)

摘要 PEN-2,6的一些特殊性质(如刚性、耐热性和荧光性等)皆可归因于其芳香性和分子链的刚性。自1967年以来,人们采用多种方法、手段来研究这种功能材料,观察到了一些现象并作了相应的解释。本文所列举的关于PEN-2,6的工作主要集中在光物理、光化学和电导性能等方面。

关键词 聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯、基激子荧光、化学发光、闪光光解、电导。

一、概述

聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯(Poly(ethylene-2,6-naphthalate),简称PEN-2,6)的结构如下所示:



自从日本Teijin公司1972年在世界上首次商业化生产出PEN-2,6薄膜以来^[1],由于它有优良的机械加工性能,抗化学腐蚀性,耐热性和特殊的电学、光学性能,作为一种有着广阔应用潜力的高分子功能材料(如作为闪烁体、驻极体等)正越来越受到人们的重视。

PEN-2,6是2,6-萘二甲酸与乙二醇缩合所产生的聚酯。人们已采用多种手段对其进行研究,已得到它的物理常数^[1~3](玻璃化转变温度为113℃,熔点为273℃,晶态密度为1.407g/cm³,非晶态密度为1.325g/cm³)、晶体结构参数^[2](PEN-2属三斜晶系,PT空间群,晶胞参数为 $a = 6.57 \text{ \AA}$, $b = 5.75 \text{ \AA}$, $c = 1.2 \text{ \AA}$, $\alpha = 81^\circ 20'$, $\beta = 144^\circ$, $\gamma = 100^\circ$)、热力学常数^[4]、结晶动力学常数^[5]、红外谱图^[6~7]、ESR谱图^[8]、光化学与光物理

性质^[9~15]以及电导性能^[16~18]。

本文报道PEN-2,6的光物理、光化学和电导的研究情况。

二、PEN-2,6的光物理和光化学

PEN-2,6是一种高分子闪烁体,它的萘环上共有10个P轨道,再加上两个酯基的 π -键形成了一个较大的 π -键共轭体系。 π 电子流动性大,易于激发,更重要的是PEN-2,6的分子结构平面性好,使其具有刚性。这两个条件都使得PEN-2,6具有强荧光效应。

荧光由单体荧光和基激子荧光组成,可由猝灭剂效应和浓度效应来区分这两类荧光。在猝灭剂效应上单体荧光遵守Stern-Volmer规则,即

$$F_0/F_Q = 1 + K[Q]$$

其中 F_0 是没有猝灭剂时的单体荧光强度, F_Q 是相同浓度下猝灭剂浓度为 Q 的单体荧光强度。而基激子荧光则不遵守Stern-Volmer规则。对加入猝灭剂的PEN-2,6荧光来说,实验证明其在383nm处遵守Stern-Volmer规则,是单体荧光。图1是在波长383nm处归一化的一组荧光发射光谱,其长波部分不

* 文章联系人。

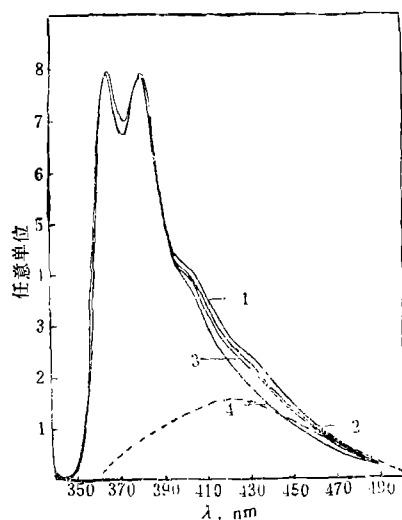


图 1 在不同猝灭剂含量的PEN-2,6溶液中归一化的荧光发射光谱^[1]

激发波长: 330nm; PEN-2,6溶液浓度: $5 \times 10^{-3}M$; 猝灭剂邻氯苯酚的浓度: 1: 1.0%; 2: 1.5%; 3: 2.0%; 4: 5.0%

重合,说明有基激子形成。基激子荧光波长在430nm左右,如图中虚线所示。在小分子荧光光谱中浓度猝灭效应的存在表明基激子形成。在大分子中可由浓度效应来决定基激子是由分子内还是分子间所形成。基激子与单体荧光强度的比值随浓度的增加而增加,则基激子产生于分子间;若比值与浓度无关,则基激子产生于分子内。PEN-2,6溶液浓度很稀时,没有浓度效应,说明基激子产生于分子链内。但随着浓度增加,又出现浓度效应,说明基激子产生于分子链间。PEN-2,6分子链内和链间都能产生基激子^[9]。

2,6-萘二甲酰二甲酯(简称2,6-DMN),由于其与PEN-2,6结构单元基本相同,可作为PEN-2,6的模型化合物。文献^[10]观察到了PEN-2,6薄膜的磷光和延迟荧光,如图2所示。PEN-2,6的磷光光谱峰值是575nm,其光谱与2,6-DMN的磷光光谱很相象,说明PEN-2,6的磷光来源于其单体结构单元。435nm的峰是PEN-2,6的延迟荧光光谱,由两个三重态相碰,形成基激子,然后发光产生

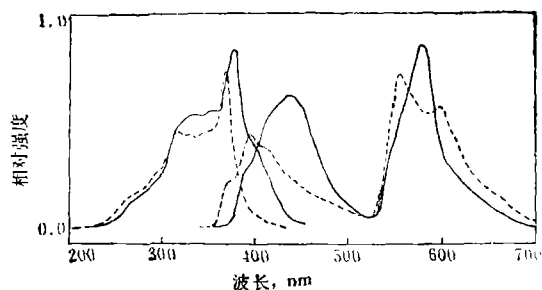
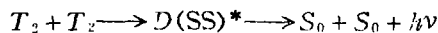


图 2 PEN-2,6(—)和2,6-DMN(……)未改正的磷光激发和发射光谱的比较^[10]

激发扫描(—): 发射波长575nm; 发射扫描(—): 激发波长375nm; 激发扫描(—): 发射波长555nm; 发射扫描(—): 激发波长365nm

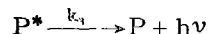
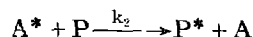
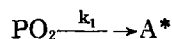
的,可用方程式表示如下:



T_2 是三线态, $D(SS)^*$ 是基激子, S_0 是基态。

在适当条件下PEN-2,6有荧光、延迟荧光和磷光现象。

PEN-2,6的光化学研究可分为化学发光和光降解两个部分。PEN-2,6的化学发光需在有氧气存在下经紫外光照射后才能产生^[11]。Richards和Rogowski^[12]对此过程设想了一种机理。即PEN-2,6(用P代表)在紫外光照射下与 O_2 形成过氧化物 PO_2 , PO_2 加热后形成激发产物 A^* , 能量从 A^* 传递给PEN-2,6形成激发单线态高分子 P^* , P^* 发出荧光。此过程可用方程式表示如下:

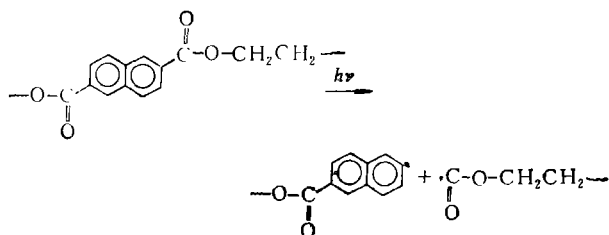


PEN-2,6的化学发光光谱与荧光光谱极为相近,表明化学发光过程中, PEN-2,6变成了激发单线态。化学发光实质上可能就是荧光^[12]。

PEN-2,6的一个特点是耐气候性,但发现其在382nm左右光照射后,物理性质受到

损伤^[13]。如它的荧光和磷光强度随照射时间的增加而减小^[14]。Allen和Mckeller比较了PEN-2,6和2,6-DMN的激发光谱、发射光谱,发现两者的结构很相似,说明PEN-2,6的荧光和磷光来源于其结构单元,故选

用2,6-DMN作为PEN-2,6的模型化合物。用闪光光解的方法研究2,6-DMN的光解机理,知其光解是萘环与羧基相连的键断裂,形成自由基。用类比的方法推断,PEN-2,6的光解也是这个机理,可表示如下:



光解后大 π 键的区域减小,由此引起物理性质的变化。

三 PEN-2,6的电导性

高分子材料导电现象中,载流子是离子还是电子,一直是一个问题。对大多数高分子来说,电子和离子导电机理都是可能的。

PEN-2,6电导由离子电导和电子电导两部分组成。离子电导由聚合物中含有的离子性杂质引起并受到玻璃化温度附近高分子链运动的影响。电子电导来源于 π 电子的运动。PEN-2,6分子链上有较大的 π 共轭

键, π 电子易于激发,人们很容易观察到光电流,表明有一定的电子导电性。

图3表示PEN-2,6薄膜光电流和暗电流与温度的关系。图中有两个转折点, T_g (381K)和 T_b (333K)。 T_g 与PEN-2,6玻璃化转变温度(386K)相近, T_b 表示了PEN-2,6中离子杂质开始参与导电的温度。光电流与电子载流子输运有关。晶体吸收光后,产生电子载流子。 T_b 温度以下的载流子活化能(0.25eV)与光电流活化能(0.36eV)相近,表明在此范围内是电子电导。而在 T_g 以上和 T_g 与 T_b 之间,载流子活化能分别是3.7eV和0.8eV,远大于光电流活化能,说明在 T_b 温度以上是离子电导。尽管PEN-2,6是电绝缘材料,但存在着潜在的导电性^[16]。

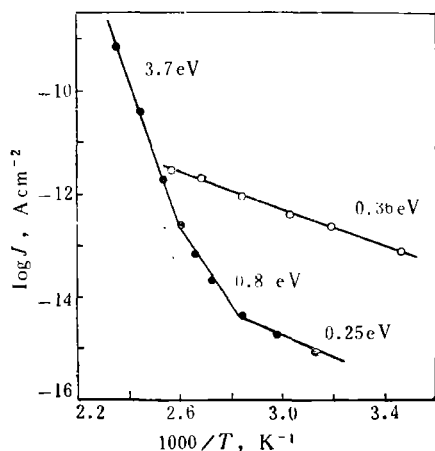


图3 PEN-2,6薄膜的光电流(○)和暗电流(●)与温度的关系(活化能也同时标出)^[16]

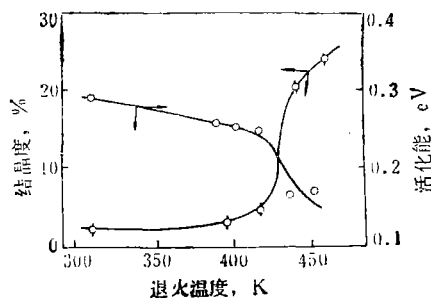


图4 结晶度和光电流活化能与退火温度的关系^[16]

PEN-2,6 薄膜的退火温度决定其结晶度,而结晶度又影响电导的大小。由于PEN-2,6的电导很小,可通过光电流来观察结晶度的影响。光电流的活化能也受退火温度的影响,如图4所示。随着退火温度增加,结晶度增加而光电流活化能降低,在420 K前后,两者都有一个突变。PEN-2,6薄膜的光电流随退火温度增加而增加,这可从光电流活化能降低来说明。但退火温度高于420 K时,光电流活化能更低,按理光电流应更大才对,但实验证明光电流反而减小了。这可作如下解释:退火温度高于420 K, PEN-2,6晶体中形成许多基激子,这从其基激子荧光光谱强度增加得到证明。基激子所处位置可作为光激发激子的陷阱。光电流大小由光生载流子生成多少和输运难易两因素决定。基激子形成,对这两个方面都不利,这就使光电流减少了。

PEN-2,6薄膜的光电流还受拉伸的影响^[17]。相应于拉伸的薄膜,可定义一个直角坐标系如下: X轴是平行于拉伸方向, Z轴垂直于拉伸方向并处于薄膜平面内,而 Y轴垂直于薄膜平面。测量结果表明,随着拉伸度的增加,在 X轴和 Z轴方向上光电流增加,而 Y轴方向的光电流减小。

光电流的大小可用下式表示:

$$J_p = e \times \mu \times F \times \Delta n$$

其中 e 是电子电荷, μ 是载流子迁移率, F 是电场强度, Δn 是光激发载流子数目。 e 、 F 和 Δn 都不会是各向异性的,则光电流的各项异性必产生于 μ 的各向异性。拉伸以后使 X轴、Z轴方向取向更规则,载流子传输快,迁移率大,而 Y轴方向取向更杂乱,载流子传输慢,迁移率小。PEN-2,6晶体结构的有序性影响了载流子的输运过程。

PEN-2,6薄膜高度有序的结构中,分子链之间存在强烈的相互作用,这种相互作用影响着光电流的大小。即高度有序的结构不仅影响着载流子的生成过程,而且影响着载流子的输运过程。

致谢 本工作得到北京分子动态及稳态实验室的支持。

参 考 文 献

- [1] Furukawa, T. and Sakai, K., *Jap. Plast. Age*, 1974, 12(6), 20.
- [2] Mencik, Z., *Chem. Prum.*, 1967, 17, 78.
- [3] 朱居木、侯灿淑、杜勇, 四川大学学报, 自然科学版, 1986, 2, 58.
- [4] Cheng, S. Z. D. and Wunderlich, B., *Macromolecules*, 1988, 21(3), 789.
- [5] 陈德本、余自力、许苏林, 四川大学学报, 自然科学版, 1985, 3, 94.
- [6] Ouchi, I., Hosoi, M. and Shimotsuma, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 3145.
- [7] 陈德本、谢惠, 光谱学与光谱分析, 1987, 7(1), 24.
- [8] Rogowski, R. S. and Pezdirtz, C. F., *J. Polym. Sci., A-2*, 1971, 9, 2111.
- [9] 陈尚贤、白凤莲、钱人元, 中国科学, 1981, 24(5), 639.
- [10] Cheung, P. R. and Roberts, C. W., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1979, 17(4), 227.
- [11] Hendricks, H. D., *Mol. Phys.*, 1991, 20(1), 189.
- [12] Richards, R. R. and Rogowski, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1974, 12, 89.
- [13] Ouchi, I., Hosoi, M. and Matsumoto, F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 1983.
- [14] Allen, N. S. and Mckellar, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 2085.
- [15] Phillips, D. H. and Schug, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1969, 50(8), 3297.
- [16] Ishiharada, M., Hayashi, S. and Saito, S., *Polym.* 1986, 27(3), 349.
- [17] Hayashi, S., Ishiharada, M. and Saito, S., *Polym. J.*, 1985, 17(8), 953.
- [18] Kamisako, K., Sasabe, H. and Shinohara, K., *Studies in Electrical and Electronic Engineering*, 1979.

(下转第39页)

参 考 文 献

- [1] 陈义镛, 离子交换与吸附, 1987, 3(3), 62.
 [2] 陈义镛, 离子交换与吸附, 1988, 4(2), 130.
 [3] Ise, N. and Matsui, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4242.
 [4] 何炳林、孙君坦、王俐, 中国化学会《精细高分子化学学术论文报告会预印集》, 1986, 171.
 [5] Frechet, J.M. J., Farrall, M. J. and Nuyens, L. J., *J. Macromol. Sci. Chem., A*, 1977, 11, 507.
 [6] Manecke, G. and Reuter, P., *J. Polym. Sci.*, *Polymer Symposium*, 1978, 62, 227.
 [7] Frechet, J.M. J. and Haque, K. E., *Macromolecules*, 1975, 8, 130.
 [8] 大河原信, 有机合成化学协会志, 1970, 28, 1.
 [9] Nakai, T., Ueno, Y. and Okawara, M., *Tetrahedron Lett.*, 1967, 3831.
 [10] Немпровский, В. Д., Сяорофобов, С., *Высоком. Соед.*—1967, А-9, 2142.
 [11] Kraus, M. A. and Patchornik, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 7325.
 [12] Affrossman, S. and Murray, J., *J. Chem. Soc., B*, 1966, 1015.
 [13] Kopolow, S., Esch, T. E. H. and Smid, J., *Macromolecules*, 1971, 4, 359.

The Polymeric Effect

Chen Yiyong

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

Summary A review of polymeric effect has been examined by many distinguished examples. The polymeric effect is comprised by the mechanical support action of polymeric bone, the effect of neighbouring groups, synergistic effect, template polymerization and so on.

Key words Support action, Neighbouring, Synergistic, Template polymerization, Polymeric effect

(上接第43页)

Some Aspects on Photophysics, Photochemistry and Conduction of Poly(ethylene-2, 6-naphthalate)

Chen Lisheng, Liu Tongming and Qi Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summar Some outstanding properties of PEN-2,6, such as rigidity, heat resistance, fluorescence and so on, could be ascribed to its aromaticity and stiffness of molecular chains. People have studied this functional material by many means since 1967. Some phenomena of PEN-2,6 have been observed and explained. The researches on PEN-2,6 we sum up here are especially on photophysics, photochemistry and electrical conduction.

Key words Poly(ethylene-2, 6-naphthalate), Excimer fluorescence, Flash photolysis, Electrical conduction