

高分子三重态敏化剂的研究

III. 高分子苯乙酮敏化过程中能量迁移的研究

郑曼丽 吴世康*

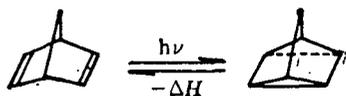
(中国科学院感光化学研究所, 北京)

本工作合成了一组不同组成的聚(苯乙烯-乙烯基苯乙酮)高分子敏化剂, 对分子中两组分的含量进行了标定. 通过荧光和磷光光谱的研究表明: 高分子敏化剂分子中存在着单重态和三重态的能量迁移和 T^*-T^* 湮灭作用.

从降冰片二烯光敏异构化为四环烷的反应中发现, 苯乙酮摩尔含量为 38% 的高分子苯乙酮敏化剂具有最大的敏化能力, 并对上述诸现象产生的原因进行了分析和讨论.

近年来, 对侧链带有芳香发色团的高分子电子激发态能量迁移和能量转移问题已有很多研究^[1-4]. 这一现象直接与高分子体系内许多其他的光物理和光化学行为有关, 同时人们还发现这一现象与自然界绿色植物体内叶绿体能有效地吸收和传递光子能量进行光合作用十分相似^[5], 因此作为高分子敏化剂的研究, 搞清能量迁移和转移过程, 提高敏化效率就成为一个颇有意义的研究课题.

降冰片二烯(NBD)光异构化生成四环烷(QDO)是太阳能利用中一个典型的储能反应^[6, 7] (88.6 kJ/mol). 反应式如下:



本工作合成了一系列不同组成的高分子苯乙酮敏化剂, 用以敏化上述异构化反应, 并对工作中观察到的荧光、磷光发射光谱及其淬灭结果, 从光物理和光化学等两个方面对能量转移和能量迁移问题进行了讨论.

实 验

实验中所用聚苯乙烯为上海高桥化工厂产品, 重均分子量为 2.1×10^5 , 使用前将聚苯乙烯溶于甲苯, 以甲醇沉淀纯化一次. 乙酰氯、三氯化铝和硝基苯均为北京化工厂分析纯试剂, 乙酰氯在使用前经重蒸一次, 硝基苯于使用前以氯化钙干燥. 降冰片二烯为 Aldrich 产品, 未作进一步纯化. 实验中所用溶剂均系北京化工厂分析纯试剂.

荧光及磷光光谱均在 Hitachi MPF-4 型带磷光附件的荧光光谱仪上测得. 测定磷光时用四氢呋喃-乙醚(1/1, v/v)混合溶液为溶剂, 在 77 K 温度下, 样品呈良好透明玻璃体. NMR 测定是在 Varian FT-80A 核磁共振谱仪上完成的.

高分子苯乙酮敏化剂的合成与表征 以线性聚苯乙烯和不同量的乙酰氯进行反应^[8], 用

无水三氯化铝为催化剂, 硝基苯为溶剂合成高分子苯乙酮。反应结束后用稀盐酸处理反应混合物以分解剩余的三氯化铝, 再用水反复洗涤, 最后用甲醇析出产物, 产物干燥后用甲苯、甲醇反复溶解、析出数次进行纯化, 然后在真空烘箱内室温下干燥后备用, 所得不同的高分子苯乙酮样品以 NMR 谱定量地确定它们乙酰化程度^[7], 合成样品的编号和含量 (mol %) 为: 1(4); 2(9); 3(18); 4(38); 5(69); 6(78)。

降冰片二烯的光敏化异构化反应 反应时以 500 W 中压汞灯为光源, 硬质玻璃管为反应器以除去 300 nm 以下的辐射。用四氢呋喃为溶剂。体系密封, 充以氮气。光照过程中以冷却水冷却汞灯以保证反应在室温下进行。光异构化过程是以气相色谱法(上海分析仪器厂 102-G 型)进行监测, 并选用正辛烷为内标进行定量测定。

结果和讨论

图 1 中列出了合成的几种高分子苯乙酮敏化剂样品在具有相同重量浓度时的荧光光谱。图中可见, 随样品中苯乙酮摩尔含量的增加, 聚苯乙烯 (PS) 在 290 nm 处的荧光以及在 340 nm 处的激基缔合物发光不断减弱, 说明随样品中苯乙酮侧基数量的增多, 通过竞争吸收特别是通过能量转移和迁移使受光激发的苯基上的能量顺利地转移给苯乙酮, 又由于激发的苯乙酮单重态能以较大的量子产率进行系间窜跃, 使大量的三线态苯乙酮得以生成, 于是引起体系荧光强度的大大减弱, 与此相反, 可以在图 5 中看到体系磷光的增加。

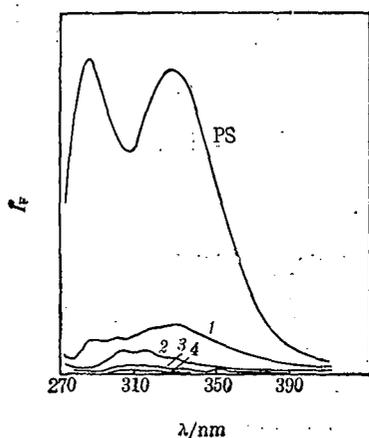


图 1 相同重量浓度 (0.510 g/L) 的几种高分子苯乙酮样品的荧光光谱 ($\lambda_{ex}=265$ nm)

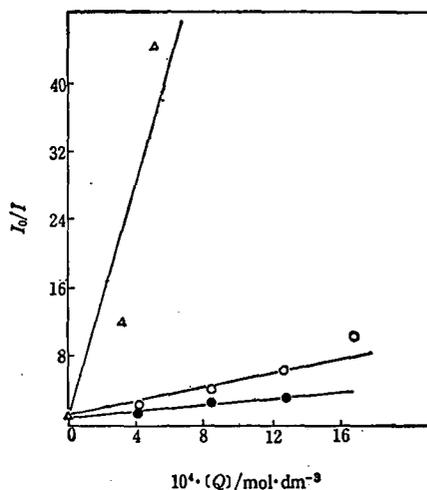


图 2 苯乙酮基对聚苯乙烯及其模型化合物荧光淬灭的 Stern-Volmer 图

溶剂: 1, 2-二氯乙烷, $\lambda_{ex}=265$ nm
 Δ—高分子苯乙酮敏化剂 ○—聚苯乙烯+苯乙酮
 ●—乙苯+苯乙酮

我们可以把高分子苯乙酮敏化剂样品中的苯乙酮基看作是聚苯乙烯大分子链内的荧光淬灭剂, 而与相应的 PS 溶液中加入小分子苯乙酮使发生荧光淬灭的结果进行比较, 并按 Stern-Volmer 关系作图(见图 2)。从图中直线斜率 $k_q\tau$ 值可以看到两者有着很大差别, 即联结在高分子链上的苯乙酮基对 PS 荧光的淬灭要远比外加小分子苯乙酮淬灭有效。

Webber 等^[9]曾提出用竞争淬灭的方法来研究单重态的能量迁移, 他们用同一淬灭剂来淬灭高聚物和相应的单体模型化合物的荧光, 分别测出它们的淬灭速度常数 k_q^P 和 k_q^M , 然后按下式计算:

$$(A_s/\bar{D}) = [k_q^P - (\frac{1}{2})k_q^M] / (\frac{1}{2})k_q^M \quad (1)$$

式中 A_s 为单重态能量迁移的速度, 而 \bar{D} 值则为淬灭剂(Q)和单体模型化合物的平均扩散常数, 如下式:

$$\bar{D} = (\frac{1}{2})[D_M + D_Q] \quad (2)$$

从式(1)可以看出: 如 k_q^P 值和 k_q^M 值相同, 则 $A_s/\bar{D}=1$, 表明迁移速度和扩散速度相等。Webber 等^[9] 曾以同一淬灭剂去淬灭聚乙烯吡啶及其小分子模型化合物荧光, 得到 A_s/D 值为 2—3 之间, 表明迁移速度要比扩散速度为大。因此有利于能量转移。按照 Webber 提出的方法, 我们对聚苯乙烯模型化合物乙苯的荧光淬灭也进行了研究, 淬灭剂仍为苯乙酮, 结果同列于图 2。由式(1)可以计算出在聚苯乙烯分子链上能量迁移的速度 A_s 值为:

$$A_s = 3.66 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \quad (3)$$

式中 D 值则按下式算出:

$$D = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{6\pi r \eta} \text{ cm}^2/\text{s}$$

其中 R 为普适气体常数, T 为温度, N_0 为 Avogadro 常数, r 为分子半径, 而 η 则为介质粘度, 将由计算得到的分子半径及实际的介质粘度代入可算出:

$$D_{\text{乙苯}} = 8.22 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s};$$

$$D_{\text{苯乙酮}} = 8.35 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

为进一步比较苯乙酮基在聚苯乙烯链内及链外时对苯基激发单重态的淬灭速度和能量转移效率, 可假设苯乙酮基处于聚苯乙烯链内的体系和苯乙烯均聚物, 两者高分子链上苯基激发单重态的能量迁移速度 A_s 值相等。对于聚苯乙烯大分子链内存在着苯乙酮基的体系, 苯乙酮基可直接接受苯基激发单重态迁移的能量, 使苯基荧光发生淬灭, 因此 k_q^P 值只和 A_s 有关, 而苯乙烯均聚物的荧光被链外小分子苯乙酮所淬灭的 k_q^M 值除和聚苯乙烯链上苯基激发单重态能量迁移速度 A_s 有关外, 还和小分子苯乙酮的扩散系数 D_Q 有关, 按照 Smoluchowski-Einstein 公式^[10]:

$$k_q = 4\pi N_0 (D_Q + A_s) P R' \quad (4)$$

式中 P 代表能量给体与淬灭剂分子碰撞时发生能量转移的几率, R' 则为给体与淬灭剂分子碰撞半径之和, 如将淬灭剂分子苯乙酮联于聚苯乙烯链体系的 D_Q 值定为零, 则按(4)式可写出:

$$k_q^P/k_q^M = A_s P^P / (D_Q + A_s) P^M \quad (5)$$

将实验得到的淬灭速度常数 k_q 值以及已知的 A_s 和 D_Q 等代入可以算出:

$$P_P/P_M = 80$$

由此可以看出: 联结于高分子链内的苯乙酮基对淬灭聚苯乙烯荧光的几率要远比处于高分子外的小分子苯乙酮为高, 这说明了虽然分子内外淬灭剂淬灭高分子(PS)荧光都存在着单重态能量迁移, 但联结在分子内的苯乙酮基对 PS 分子荧光的淬灭更为有效。这是一个值得注意和进一步加以利用的现象。

为了进一步证明能量迁移的高效率, 我们以与高分子苯乙酮敏化剂(样品 4)含量相同的聚苯乙烯-小分子苯乙酮体系为参考, 对两者磷光强度进行比较(图 3), 结果表明: 苯乙酮基直接联入大分子链的体系要比小分子苯乙酮混入的体系有着大得多的磷光发光, 两者的强度比为:

$$I_P^0/I_P^* = 8$$

对于内外两种不同体系磷光强度的比值要比它们能量转移效率之比低的原因显然和在高分子链上的受激苯乙酮基所发生的光物理过程有关, 包括如 $T^* - T^*$ 湮灭等。

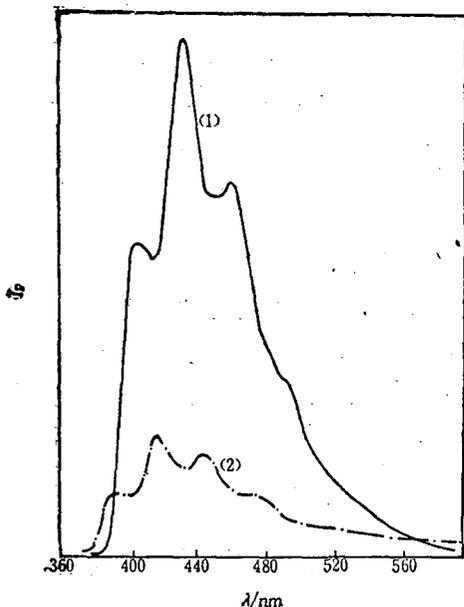


图3 样品4(1)与相同苯乙酮含量($1.82 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)的苯乙酮-聚乙苯烯体系(2)的磷光光谱(77 K)

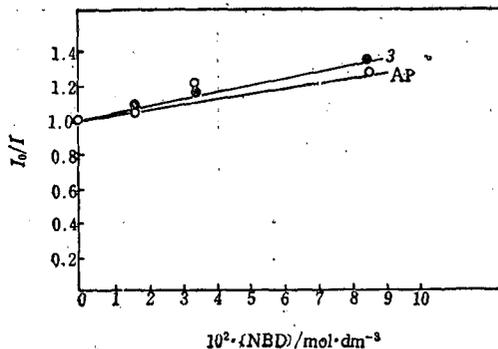


图4 NBD对高分子苯乙酮(3)磷光淬灭的 Stern-Volmer 图
AP—苯乙酮

图4中列出了以降冰片二烯为三重态淬灭剂淬灭高分子苯乙酮3号样品与小分子苯乙酮磷光的 Stern-Volmer 图, 图中可见: NBD对两者磷光淬灭的效率差别不大, 这一结果和 Kamachi^[11]对高分子二苯酮所得结果类似(见表2)。我们用 Perrin 公式^[12]计算得到能量转移的临界半径 R_0 值:

$$R_0 = \sqrt{\frac{3 \ln(\phi_{P_0}/\phi_{P_A})}{4\pi N [A]}} \quad (6)$$

式中 ϕ_{P_0} 和 ϕ_{P_A} 分别为不存在和存在淬灭剂时的给体磷光量子产率, $[A]$ 为淬灭剂浓度, N 为 Avogadro 常数, 所得结果见表2。

表2 不同敏化剂能量转移临界半径值 (R_0)

敏 化 剂 名 称	$R_0(\text{Å})$
苯 乙 酮	10.3
高分子苯乙酮3(AP:Sty.=0.18:0.82)	11.1
二 苯 酮	12.4**
高分子二苯酮(BP:MMA=0.1:1)*	12.3**
高分子二苯酮(BP:MMA=0.43:1)*	15.1**
聚乙烯基二苯酮	19.7**

* BP-二苯酮, MMA-甲基丙烯酸甲酯。

** 摘自文献[11]。

因,大大降低了体系中三重态的数目,因而显现出较弱的敏化能力.至于3号样品,虽其磷光比5号为强,但其敏化能力却比5号为弱(见图7),其原因是在光敏异构化实验中,为使体系内苯乙酮基浓度相同,必须加大3号样品的总重量,因而使该体系的粘度比5号样品体系的粘度为大,使溶液中受扩散控制的能量转移受到一定的阻碍,于是造成了3号样品只有较低的敏化能力.此外从图6中还可看到:小分子苯乙酮也有一定的敏化能力,它甚至比某些高分子苯乙酮的敏化能力更高,但是当高分子苯乙酮敏化剂含有适量的苯乙酮基团时,其敏化能力可超过小分子苯乙酮,其关键是在于如何充分利用能量的迁移和转移,同时注意尽量减少高分子链上易于发生的 T^*-T^* 湮灭现象.

本工作表明:通过荧光、磷光及其淬灭现象的研究对充分认识和阐明这一过程的机理是十分有用的.

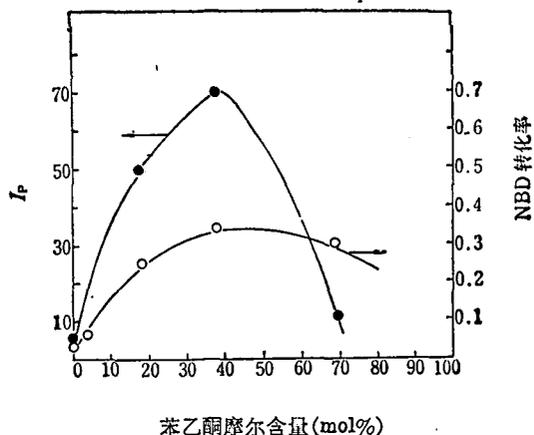


图7 几种不同高分子苯乙酮磷光强度和敏化效率的比较

参 考 文 献

- [1] Ranby, B.; Rabek, J. F., "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers", Wiley, London, 1975, Chap. 7.
- [2] Guillet, J. E., *Pure Appl. Chem.*, **1977**, *49*, 249.
- [3] 高剑萍, 吴世康, 冯新德, 化学学报, **1986**, *44*, 56.
- [4] 吴世康, 刘日新, 朱琴琴, 姜永才, 化学学报, **1984**, *42*, 670.
- [5] Porter, G.; Archer, M., *Interdiscip. Sci. Rev.*, **1976**, *1*, 119.
- [6] Hautala, R.; Little, J.; Sweet, E., *Solar Energy*, **1977**, *19*, 503.
- [7] Weir, N. A.; Milkie, T. H., *J. Polym. Sci. (Chem)*, **1979**, *17*, 3723.
- [8] Ueba, Y.; Banks, E.; Okamoto, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, *25*, 2007.
- [9] Webber, S. E.; Avots-Avotins, P. E., *Macromolecules*, **1981**, *14*, 105.
- [10] Guillet, J. E., "New Trends in the Photochemistry of Polymers", Elsevier Applied Sci. Publisher, London, **1985**, p.43.
- [11] Kamachi, M.; Kikuta, Y.; Nozakura, S-I, *Polymer J.*, **1979**, *11*, 273.
- [12] Perrin, F., *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **1924**, *178*, 1978.

A Study on the Polymeric Triplet Sensitizers

III. A Study on the Energy Migration in Process of Sensitization of Polymeric Acetophenone

Zheng Man-Li Wu Shi-Kang*

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

A series of vinyl acetophenone-styrene copolymer has been synthesized and characterized by NMR. The study of fluorescence and phosphorescence evidenced the presence of electronic energy migration of singlet and triplet as well as T^*-T^* annihilation in these polymeric sensitizers. The sensitized conversion of norbornadiene (NBD) to quadricyclane (QDC) indicated that sample containing 38 mol% acetophenone monomer possessed the maximum sensitizing ability. These results were discussed in some details.