

现代化学基础丛书·典藏版 17

# 高分子光化学导论

## 基础和应用

吴世康◎著



科学出版社

现代化学基础丛书·典藏版 17

# 高分子光化学导论 ——基础和应用

吴世康 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是关于高分子光化学的一本专著。书中讨论了高分子光聚合、光引发机理,高分子光氧化,光降解和光稳定机理,利用光化学荧光探针研究高分子的化学和物理问题,如分子合金体系内高分子间的混溶性,高分子凝聚态物理的相转变等。书中还对高分子光化学在实际应用方面的问题进行广泛的讨论,对已在工业上得到大量应用的材料如光刻胶、印刷版及目前正在发展着的高新技术材料如高分子光/电子材料等进行了介绍和讨论,最后还展望了高分子光化学今后的发展前景。

本书可供高等院校化学及材料科学专业本科生、研究生及教师阅读参考,也可供相关专业科技人员参考。

### 图书在版编目 CIP 数据

现代化学基础丛书:典藏版 / 朱清时主编. —北京:科学出版社,2016. 1

ISBN 978-7-03-046874-1

I. ①现… II. ①朱… III. ①化学 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 308944 号

策划编辑:杨 震 / 文案编辑:吴伶俐 孙克玮 / 责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2016 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2016 年 1 月第一次印刷 印张:18

字数:349 000

定价:6000.00 元(全 42 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 自 序

在《高分子光化学导论——基础和应用》一书的撰写即将结束的时候,我想起有关本书写作中的一些情况。首先,本书原计划是作为我国《高分子化学丛书》系列中的一册。《高分子化学丛书》是在“十年动乱”结束、国家还处于比较困难的时候,由我国高分子界的一些老前辈倡议,由科学出版社大力支持而列入计划的。当时,一些老先生们看到了高分子化学发展的某些新方向,将高分子光化学也列入了出版内容,于是就出现了要组织和撰写本书的契机。但是当时的情况是“十年动乱”刚刚结束,几乎停顿了 10 年的科学研究,使科学工作者的知识水准远远落后于国际科学的发展,要想在当时条件下写出一本涉及新的研究方向和新知识内容的专著确非易事,因此撰写本书的计划也就拖了下来。大约在 1978 年,中国科学院召开了新的一次科学规划会议。在会议精神的影响下,当时的中国科学院感光化学研究所决定:将光化学研究定为该所的主要研究方向之一。研究内容包括:有机光化学,高分子光化学,生物光化学及光电化学——太阳能的转换与储存等四个方面。应当认为,感光化学研究所的这一决定是具有重要意义的,这是我国比较有组织和较系统的光化学研究的开始。正是有了这样一个开始,我国的光化学研究出现了一个蓬勃发展的时期。显然,这对于我国光化学研究水平的提高,人才的培养,国际学术交流的开展和促进以及实验室的建设等都起到了十分重要的作用。正是有了这样研究工作的实践和相互学习的机会,才为我今天有可能较自由地撰写本书创造了十分有利的条件。在本书的取材方面,要特别指出的是,除了国际高分子光化学界的新进展外,还包括我国科学家在本领域中的一些研究工作成果。可以相信,随着时代的进步,我国科学家在光化学研究中的贡献将会与日俱增。

全书共分 6 章。它们是:第 1 章绪论;第 2 章光化学与光物理基础;第 3 章光引发、光聚合和光固化反应;第 4 章高分子的光氧化降解及光稳定化问题;第 5 章高分子光化学与光物理功能材料;第 6 章荧光探针技术在分子科学中的应用。从内容的安排中可以看出:第 1 章绪论,是一般性地讨论了高分子光化学作为一门新兴学科在分子科学中的地位,以及和其他相应学科间的关系。第 2 章比较扼要地讨论了光化学和光物理中的一些基本概念,这对一本属于光化学方面的书籍是必须包括的。第 3、4 章以传统高分子化学的基本内容——高分子的光聚合和光降解为纲,充实了近年来光引发聚合、光敏引发聚合及高分子光降解和敏化降解等方面的新内容。第 5、6 章主要介绍了近年来高分子光化学和高分子作为新的光功

能材料在高新技术中的应用。高分子光化学应用于高新技术,很多方面和信息产业(IT)有联系,这可从光化学的早期发展与照相化学密切相关中看出端倪,其间是一脉相承的。“光”作为一种能引起化学反应发生的驱动能源,在图像技术(graphic art)领域有其特殊的优势,因此在信息产业中,高分子光化学占有重要位置就不足为怪了。特别是结合了新型的激光技术,使高分子光化学在精密微细加工领域中的作用如虎添翼,使之在大规模或超大规模的集成电路(IC)和各种芯片(chip)的制作中,发挥出难以替代的作用。应当指出的是,在这类工作中涉及的科学与技术问题是多方面的,本书只是从高分子光化学和高分子材料的角度出发,进行一般性的介绍,具体涉及这类产品的详细工艺、技术等尚需参阅其他的有关专著。当然本书也将对从事上述有关问题的专家在考虑高分子光化学问题时有所帮助。

在本书即将出版之际,我要感谢我的老师——北京大学教授冯新德先生。冯先生在20世纪80年代初期,基于他对高分子光化学发展前景看好的远见,提出了要求我们为北京大学化学系研究生开设高分子光化学课程的建议。两个学期的课程为撰写本书打下了良好的基础。不仅如此,冯先生还身体力行,亲自培养研究生,开展对高分子光化学的研究。所有这些都给予本书的完成以极大的支持与鼓励。借此机会我还要在此感谢我的同事和学生:刘日新、戴光松、姜永才、刘鲁生,以及杨国强、汪鹏飞、陈懿、张晓宏、史向阳等,他们所提供的许多有趣的结果,进一步丰富了本书的内容。

由于高分子光化学的内容广泛,涉及的其他学科面甚多,特别与高新技术相联系的有关内容更是处于一种不断进步、不断更新和与时俱进的局面,因此要在本书中做到面面俱到,显然并不现实。加以作者学术水平的限制,书中错误和不足在所难免。诚恳希望读者不吝指正,是以为感。

吴世康

2002年12月于中关村

# 目 录

自序

第 1 章 绪论	(1)
建议参考的专著	(8)
第 2 章 光化学与光物理基础	(10)
2.1 光化学的基本概念	(10)
2.2 激发态的生成与衰变	(12)
2.3 能量转移与光谱增感	(21)
2.4 光诱导电子转移和有关理论	(25)
2.5 激基缔合物和激基复合物	(29)
2.6 光化学稳态反应动力学——荧光猝灭和 Stern-Volmer 公式	(30)
2.7 光化学瞬态反应动力学——闪光光解	(31)
2.8 光氧化机理——单重态氧及负氧离子自由基的产生和反应	(35)
2.9 光异构化反应机理	(40)
建议参考的专著	(42)
第 3 章 光引发、光聚合和光固化反应	(43)
3.1 引言	(43)
3.2 自由基聚合的光引发剂及其反应活性	(44)
3.2.1 光碎片化引发剂	(45)
3.2.2 分子间的氢提取反应	(50)
3.2.3 光诱导电子转移(及质子转移)引发体系	(52)
3.2.4 引发剂的结构和性能的关系	(59)
3.2.5 新型光引发剂和光引发体系的设计	(63)
3.3 自由基光引发剂的敏化问题	(67)
3.3.1 能量转移的光敏化过程	(68)
3.3.2 电子转移的光敏化过程	(71)
3.4 阳离子聚合光引发剂及其反应活性	(72)
3.4.1 重氮盐类光引发剂	(73)
3.4.2 鎓盐类光引发剂	(73)
3.4.3 阳离子光引发剂的敏化分解	(77)
3.5 光固化及光交联化学	(83)

3.5.1	光固化反应的阳离子引发体系——芳铁盐(IAr)	(84)
3.5.2	用于光固化的多功能团单体及齐聚物	(85)
3.5.3	硫醇-烯烃光聚合体系	(88)
3.5.4	阳离子聚合用的单体化合物	(90)
3.5.5	对于光固化和光聚合反应的检测	(91)
3.6	光引发聚合(固化)反应中的机制和过程因素的影响	(93)
3.6.1	光引发聚合、交联反应中的一些机理问题的研究	(93)
3.6.2	聚合反应的环境效应	(99)
3.7	含颜料体系的光固化问题	(100)
	参考文献	(105)
<b>第4章</b>	<b>高分子的光氧化降解及光稳定化问题</b>	<b>(110)</b>
4.1	引言	(110)
4.2	高分子的光氧化降解	(111)
4.2.1	高聚物对辐射的吸收	(112)
4.2.2	光-自由基氧化链式反应的引发	(113)
4.2.3	高分子光氧化自由基降解的一般性机理	(114)
4.2.4	光氧化降解中的链增长、链终止和相关反应	(115)
4.2.5	单重态氧的氧化机理	(125)
4.2.6	负氧离子的氧化机理和光脆裂	(132)
4.3	高分子的光稳定原理	(133)
4.3.1	前言	(133)
4.3.2	抗氧化剂	(135)
4.3.3	金属络合物光稳定剂	(136)
4.3.4	作为遮光剂用的颜料	(139)
4.3.5	紫外吸收剂	(140)
4.3.6	受阻胺类自由基清除剂	(142)
4.3.7	单重态氧的猝灭剂	(144)
4.3.8	其他类型的光稳定剂	(145)
4.3.9	固化体系中引入稳定剂对固化反应的影响	(146)
4.4	高分子固体材料的光降解	(148)
4.4.1	高聚物光降解在固相和液相中的差别	(148)
4.4.2	高分子材料的物理及物理化学特征对光降解的影响	(150)
4.4.3	在高聚物基体中自由基的衰变	(155)
4.4.4	在高聚物的光降解中影响相对分子质量和相对分子质量分布变化的原则	(156)

4.4.5	高聚物光氧化反应动力学	(157)
4.4.6	高聚物力学性能对降解的影响	(163)
	参考文献	(164)
<b>第5章</b>	<b>高分子光化学与光物理功能材料</b>	(168)
5.1	引言	(168)
5.2	激光诱导光聚合反应	(169)
5.2.1	计算机直接制版技术	(172)
5.2.2	在微电子学方面的应用	(173)
5.2.3	三维立体图像制作技术	(174)
5.2.4	光全息照相	(176)
5.3	激光辐照引起的高聚物表面的侵蚀	(177)
5.3.1	激光辐照对高聚物表面侵蚀的机理	(178)
5.3.2	两类不同的高分子材料	(179)
5.3.3	蚀刻深度的估算和机理讨论	(179)
5.3.4	侵蚀后高聚物材料的表面结构形态	(182)
5.3.5	激光辐照高聚物表面侵蚀的实际应用	(183)
5.3.6	利用可见与红外激光辐射对高聚物进行热加工	(183)
5.4	光刻技术的新进展	(184)
5.4.1	负性光刻胶	(184)
5.4.2	正性光刻体系	(185)
5.4.3	光刻体系的新进展	(186)
5.4.4	光致生酸体系与化学增幅效应	(188)
5.4.5	影像反转过程	(190)
5.4.6	反差增强层技术	(192)
5.4.7	无显影光刻技术	(192)
5.4.8	微细图像加工的光刻技术的发展趋势	(194)
5.5	荧光太阳能聚光器	(195)
5.5.1	FSC 对所用荧光染料的要求	(196)
5.5.2	CODE 值的问题	(196)
5.5.3	FSC 器件的制作	(198)
5.5.4	FSC 的损耗及效率问题讨论	(199)
5.6	高分子太阳能光/能转换材料	(199)
5.7	小分子有机薄层及高分子电致发光材料	(204)
5.7.1	分子有机薄层电致发光材料与器件(OLED)	(204)
5.7.2	高分子电致发光材料	(214)



5.8	光电子信息功能材料 .....	(216)
5.8.1	光诱导电子转移的基本理论 .....	(217)
5.8.2	有机非线性光学材料(NLO)及电/光材料 .....	(224)
	参考文献 .....	(241)
<b>第6章</b>	<b>荧光探针技术在高分子科学中的应用</b> .....	<b>(245)</b>
6.1	引言 .....	(245)
6.2	探针分子的结构、物化性能以及所处环境特征的影响 .....	(247)
6.2.1	溶剂的极性对探针分子发光峰值波长与荧光强度的影响 .....	(247)
6.2.2	溶剂极性对探针激发态能级以及发光峰值波长位置的进一步讨论 .....	(251)
6.2.3	具扭曲的分子内电荷转移特征的探针化合物 .....	(252)
6.2.4	以荧光振动精细结构随溶剂极性而变的 Ham 效应为基础的探针化 合物 .....	(254)
6.2.5	利用偏振荧光对高分子体系进行研究 .....	(255)
6.3	荧光探针技术在高分子科学中的应用 .....	(257)
6.3.1	有关利用荧光探针来研究高分子的链结构及高分子材料物化参数 问题 .....	(258)
6.3.2	通过荧光探针来研究高分子光化学与光物理问题 .....	(263)
6.3.3	通过荧光探针研究高分子体系的聚合反应过程 .....	(270)
6.4	利用荧光探针研究特殊环境的物理化学性质 .....	(271)
6.4.1	荧光探针法测定胶束、囊泡等特殊环境的微极性和微黏度 .....	(271)
6.4.2	荧光探针法测定胶束的聚集数 .....	(272)
6.4.3	荧光探针研究高分子溶液的 Sol-Gel 过程和凝胶化点的测定 .....	(273)
	参考文献 .....	(276)

# 第1章 绪 论

高分子光化学作为一门新的科学分支在近二十年来获得了迅猛的发展。分析其发展的原因,显然,首先是和高聚物作为新型材料可在各种不同领域获得广泛应用有关。以高聚物用作结构材料为例:它既可在航天、航空等高、新技术领域中应用,也可作为一般性结构材料以至简单的涂层,广泛应用于人们日常生活之中。由于高分子材料得到如此广泛的应用,随之而来的高分子老化问题也必然很快提到人们的议事日程之中。在老化问题的研究中,高分子的光降解、光氧化以及光稳定问题占有极其重要的位置,而它们正是高分子光化学研究中的一个重要方面。迅猛发展的另一个重要原因则和近年来高技术的发展,特别是信息科学和信息工业的兴起有着密切关系。信息科学的发展有力地促进了光物理和光化学科学研究的进步,而信息科学所涉及的印刷图像技术、复制技术和微细加工及光刻技术等则无时不在对高分子光化学及有关材料提出种种新的要求,使高分子光化学这一新的研究领域获得了大显身手的机会,并有力地推动了它的进步。后者虽说具有一般性意义,适用于各个不同领域,是十分重要的,这就是近年来科学研究的长足进步,包括技术科学的进步等对高分子光化学发展所带来的影响。可先从技术科学发展的一些具体例子来看其影响,如全息技术和近红外激光计算机直接制版技术(computer to plate)的出现,就促使人们考虑和研究适用于此的新光引发体系和高分子体系,从而也就推动了高分子光化学的发展。另外,基础科学的发展也对高分子光化学研究的进步产生了影响。众所周知,基础科学的进步可为人们提供新的前沿知识和实验方法。近二十年来,由于化学动态学和瞬态光谱技术的进步,使我们能对化学变化中在瞬态时间层次上的问题加以研究和观察,从而实现能具体而细微地把握细致的反应历程,为我们研究和了解新的光引发体系的反应机理提供了极为重要的手段,也为发展高分子光化学创造了条件。例如,对二苯甲酮/三乙胺光引发体系的纳秒级瞬态光谱的研究,就为我们提供这一体系在受光激发后变化的详细历程,包括如二苯甲酮三重态的生成及衰变;三重态与胺间的电子转移与质子转移;半片呐醇自由基与活性自由基的生成等。甚至还能提供这类光引发体系对何种单体引发聚合最为适宜或不很适宜的详细信息。由于近年来光诱导电子转移理论的进步,也为发展新型的光引发体系提供了重要的理论依据,即通过分子内或分子间电子给体(electron donor)和电子受体部分(electron acceptor)所发生的电子转移过程,形成正负离子自由基,进而形成具有引发能力的活性自由基来引发单体聚合。

从上面粗线条的对高分子光化学发展基本轮廓的描述,可以看出高分子光化学的进步是和高分子工业的迅猛发展及在实际生活中存在的某些迫切需要解决的问题密切相关,也和当前科学与技术的进步及由此而提出的新问题、新理论和新的研究方法等密切相关。下面将从几个方面对此做进一步的讨论。

## 1. 高分子光降解、光稳定——高分子工业生产必然引起的问题

可以从聚烯烃的生产发展来看光降解和光稳定问题的提出。20世纪50年代,采用非均相催化剂、通过低压法生产高密度聚乙烯的许多专利陆续问世,使聚烯烃的生产有了很大的发展。从80年代初的生产数字来看:美国于1981年生产高密度聚乙烯的产量为200万t,欧洲约为150万t。低密度聚乙烯美国的同年产量也为200万t,而欧洲则为400万t。与此同时,聚丙烯的生产也不落后,1981年的产量美国为200万t,欧洲则为140万t。如此巨大的生产规模和产量,十分显然,产品的质量问题和稳定性从一开始就提到了人们的面前。包括如何通过后处理来减少残留的催化剂量及如何提高催化剂的效率和活性以减少催化剂的使用量等,因为已知残留的催化剂将对聚合物的热稳定性和氧化稳定性有着重大的影响。产品在加工成型过程中的条件,对于产品的性能和稳定性也有很大的影响。因为一切加工过程都是复杂的综合性过程,当聚烯烃原料进入加工机械受到热、氧及剪切力的作用时,聚烯烃分子就会发生诱导断裂产生自由基,并进而生成过氧化自由基及后继的氢提取反应等,于是一系列不同的自由基氧化反应得以发生,构成了一个庞大的自由基链式反应过程,导致材料的老化和性能的变坏。聚烯烃除了在生产 and 加工过程中不可避免地会引入某些不良的杂质导致材料性能变坏外,在其使用过程中,如在阳光的暴晒下或在不同射线照射下都会导致材料性能的恶化。一个明显的例子是聚丙烯的光降解问题,由于聚丙烯高分子主链上存在着大量的叔碳氢原子,它易于被周围存在的各种因素包括因光照而产生的活性自由基所夺取,形成新的活性自由基并导致进一步氧化反应的发生。因此在生产聚丙烯的过程中就必须引入一定数量的光稳定剂如烷基-邻羟基二苯甲酮等紫外吸收剂,以达到保护的目的。

另一个与薄膜光降解有关的问题也是从实际应用中提出的。由于聚烯烃薄膜材料作为“农业薄膜”有使农田升温、保墒等功能促进农业增产,因此它们在广大农村中已获得了广泛的应用。但由于这种农田薄膜碎片的不易除去,又不能为细菌所降解,于是就造成了严重的“白色污染”,甚至会造成农田土质的劣化。此外,广泛应用于日常商业及饮食业中的薄膜包装材料,同样也是引起环境污染的另一方面。为解决这类问题,一种可促进光降解的(photo-degradable)聚烯烃材料得到发展。这是一类在聚烯烃中引入光敏剂,能促使材料在光照下加速降解的材料体系。由于这类聚烯烃材料在光照下能以较快的速度发生分解,因此可方便地达到消除

上述污染的目的。这些例子说明,因高分子的工业发展及在其产品在应用中所带来的不同问题,为高分子光化学研究和发​​展提供了新的契机和条件。

## 2. 光引发聚合和光固化——高分子化学的传统中心

和光降解一样,光聚合反应及光固化(photo-curing)反应问题是高分子光化学中的另一个重要方面和基本内容。自 20 世纪 90 年代以来高性能紫外光固化体系的研究得到了长足的发展。粗略估计,1995 年世界 UV-固化产品的消耗量达到了 10 万吨以上,相当于约 10 亿美元的市场,并且还以每年约 15% 的速度递增。和传统的热聚合材料相比较,光聚合或光固化具有一系列突出的优点,如它能快速固化,可以在室温下操作,能耗低,污染小和可采用无溶剂的涂料配方等。光聚合和光固化体系可在多方面得到应用:如可用作装饰涂层,保护涂层,黏合及脱模涂层等,也可在印刷工业,光学材料工业,电子材料工业以及在医用材料如齿科充填材料等方面得到应用。光聚合、光固化反应的发展和进步与光氧化、光降解相比较,在某种程度上前者的发展与其他学科的进步有着更为密切的关系。如新的光引发体系和光化学反应的发现,新的应用问题的提出,甚至于新型光源的发明等,都可导致光聚合和光固化研究及其应用出现新的变化和进步。以光引发体系为例:无论是自由基光聚合体系,还是阳离子光聚合体系等,近年来都有了很大的发展。十分显然,这些发展与有机化学、金属有机化学以至光诱导电子转移反应等研究的进步密切相关,没有这些学科的进步和发展,人们就不能从中吸取营养,而要使高分子光化学得到如此快速的发展也是不可想像的。因此可以预期,随着时间的推移和科学的进步,新概念、新理论以及由此而设计合成的新的反应单体和齐聚物,新的高效光引发剂和光敏剂以及新的配方等,将会不断出现,从而使光聚合和光固化体系获得持续不断的快速发展。

由于绿色工业和工艺学(green technology)及因环境保护需要而不断提出的各种新的要求和新的应用问题,也给光引发聚合或光固化研究提出了新的任务,同时也要求人们进一步做出新的努力来发展高分子光化学。

高技术的发展,如激光技术的应用,同样也给光聚合的研究和发展带来新的机会。如新的用于全息照相技术以及用于立体蚀刻(stereo-lithography)技术的光聚合体系的研究等。所有这些,都将为光聚合反应及光固化反应的研究和发展带来巨大的推动。

## 3. 感光性高分子——是传统产品也是科学前沿

应当指出,高分子光化学和影像科学技术有着密切的关系,在所谓非银盐感光材料的研究中,高分子光化学体系是众多非银盐照相体系中十分重要的一种。和银盐感光体系相类似,高分子光聚合体系也有很高的成像反应量子产率,这是和聚

合过程中存在着自由基链式反应相关联的。许多其他非银感光材料如重氮盐体系、光色互变体系等则不存在上述的链式反应体系,因而它们的光化学反应量子产率都较低。感光性高分子(photo-sensitive polymer)是当前感光体系中一个常见的科学名词。感光性高分子指的是具有感光性质的高分子材料。当这类材料吸光后可借助于吸收的能量导致体系发生分子内或分子间的化学变化,使曝光部分和未曝光部分的物理或化学性质产生强烈的反差,从而引起图像的出现。在印刷工业中已获得广泛应用的 PS 印刷版就是一种感光性高分子产品,它可分为阳图 PS 版和阴图 PS 版两大类。由于印刷行业对于版材在质和量上的严格要求和巨大需要,这就明确地告诉我们,这类材料有着多么巨大的发展前景。在影像技术中用于微细加工光刻用的感光性高分子材料——光致抗蚀剂(photo-resists,或称光刻胶),是一类非常重要的材料。它是制造大规模集成电路必不可少的基本原料。它的出现是在第二次世界大战后由 Eastman Kodak 的 Minsk 等在研究聚乙烯醇肉桂酸酯的光二聚合反应(photo-dimerization)基础上提出的。以后,这种技术不仅应用在照相制版上,而且更广泛地应用于电子工业和精密机械加工等方面,并随着技术的不断进步,蚀刻的精度不断提高,由制作毫米级的印刷线路板发展到 21 世纪初期的微米级、亚微米级,甚至更高分辨率的大规模集成电路的制作。可以毫不含糊地指出:现代计算机技术所以能得到如此巨大的发展,是和这种微细加工技术的进步及这类高敏度、高反差光致抗蚀剂的出现和发展密切相关的,而这同样也是感光性高分子的一种。从上面简单的讨论中可以清楚地看出,高分子光化学在影像科学和技术中所占有的重要地位。对于这一问题的研究目前各个国家都给予极大的重视,这是由于这种研究具有重大的战略意义,它是每个国家建立自己计算机工业的基础。正因如此,感光性高分子的发展不仅新产品不断问世,而且新的方法和新的概念也不断见诸报道。如“光放大”(light-amplification)就是一种用新概念提出的感光性高分子降解体系,其原理是,体系中所含的高分子化合物能在酸性条件下迅速水解,因此体系中如存在有“光致生酸”(photo-acid-generation)的化合物,则经光照生酸后,就可引起体系内高分子化合物的持续水解,导致高分子的大量降解,达到光“放大”的目的。在下面的章节中,将对此做更详细的讨论。

#### 4. 高分子光化学中的光化学问题和其特点

高分子光化学作为光化学的一个分支,主要是通过利用光化学研究的理论和方法,以高分子化合物为对象对其进行深入的研究。用光化学研究的方法和手段,对高分子化学中最基本的问题——聚合和降解——的研究,构成了高分子光化学研究的基本轮廓——光引发聚合和光降解反应。什么是高分子光化学研究的特点?除了利用以“光”为能量来引发单体聚合和诱导聚合物的降解外,具有光功能性高分子化合物的出现应是高分子光化学研究衍生出来具有特色性的课题。此

外,从光化学和光物理的角度出发,利用不同的光谱学——瞬态和稳态——来研究和阐明高分子光化学反应中各种过程的细节——光化学反应机理学或高分子化学动力学等,从高分子化学研究的角度来看,也具有一定特色。如将高分子化合物作为某种单体集合体的模型用以研究某些光物理过程,如发色团间的能量转移(energy transfer)和迁移(energy migration);高分子激基缔合物(excimer)的生成及其对光导性高聚物或高分子导体内载流子运动的影响等,从而对光化学和光物理中的一些问题给予进一步的阐明,都应看成是高分子光化学研究中的一些特点。

一般说来,一个完整的光化学反应包括有激发态的生成及其一系列后继的非光化学反应。首先可将整个过程分为光物理部分和光化学部分,而光化学部分则又可分为初级光化学(或引发)过程及其一系列后继的化学反应。如以光引发聚合反应为例,则整个链式反应的引发、增长和终止过程中只有链的引发是光化学过程,而其他的则为后继的非光化学反应。一个体系能否发生光化学反应,首先是与这一体系内的某个组分能否吸收外来的辐射有关。如果体系内的组分不能吸收外来的辐射,则将不可能发生光化学反应。因为在这种情况下,体系内的组分将仍处于其原有的基态,而不是处于吸光后的激发态。

经光照后,体系内处于激发态的物种可通过下列途径回到基态。

- (1) 辐射跃迁释出荧光或磷光而回到基态。
- (2) 非辐射跃迁释出热量而回到基态。

可以看出:通过上述过程,物种并未发生变化。因此,上述两种情况均属于光物理研究范畴。但也存在着:通过化学反应而耗失激发能量并形成新的化学物种。这种情况,则属于光化学反应的研究范畴。

一个化学物种的基态和激发态间存在着巨大的差别。它们不仅在能量上有所不同,而且在分子内的电荷密度分布、多重态(单重态,三重态等)、分子构象、反应活性和反应能力等方面都会有所变化。不同的化学物种在光照下形成的激发态也会因化合物的结构差异而有所不同。因化学结构不同、在光照下可发生不同轨道间的电子跃迁如: $(\pi-\pi^*)$ 跃迁或 $(n-\pi^*)$ 跃迁等,使所形成的激发态有所不同。这种最初产生的激发态物种是否会发生光化学反应,则取决于它所发生化学反应的速度和与之同时存在的其他衰变过程(如内转换,系间窜越或其他反应)速度的竞争。如其他过程的速率常数大于该反应的速率常数时,则反应就不能发生。例如:被激发的物种具有很快发生系间窜越的能力时,则就可使原激发物种引向其他可能的激发态,如二苯酮有着很高的系间窜越量子产率,因此在被激发后,它能很快由单重态转变为三重激发态,并进一步发生相关的后继反应。对于这类问题的详细研究具有十分重要的意义,它将揭露光化学反应整个历程中的细节。通过搞清楚过程中各步骤的速率常数和影响这些常数的内外因子,就能较自由地控制反应的进行,达到人们预定的研究目的。此外,如果我们通过上述的机理性研究掌握了某

种能迅速导致激发态发生衰变的过程及其有关因子,从而使化合物虽在光照下也不能引起光化学反应发生,使高分子化合物能得到有效的防护,同样具有十分重要的意义。一些具有光稳定化功能的化合物就应属于这一类易于使激发态发生猝灭的物种。十分显然,这类问题的深入研究将对高分子光化学的进一步发展大有裨益。

有关光功能性高分子作用机理的研究及利用高分子化合物为模型,对光物理问题进行研究将在后面章节中详细讨论,这里不再细述。

## 5. 从高分子化学看高分子光化学的某些特点

高分子光化学研究所涉及的范围应和高分子化学的研究范围相仿,无论在高分子聚合过程或高分子聚合物的降解两个方面所涉及的问题都是相近的,当然使这些过程或反应得以发生所用的驱动力并不相同,如常规高分子化学的发生常是以热能为其驱动力,而高分子光化学则是以光能作为驱动力。除此以外,它们间在某些方面仍有所不同。其中值得提到的是,热驱动的高分子化学反应在进行高分子的引发聚合和化学修饰时,反应是整体性的,即反应是通过对整个体系的加热得以完成。而光驱动的高分子化学反应则不仅可实现与热化学反应相同的、对整个体系实现光聚合(如光化学涂层)或化学修饰,而且它可通过对激发光源波长的控制,实现选择性的诱发某种具特征吸收的基团发生反应;或对体系的某一特定部位进行光照(如通过掩膜),从而使光照部分与未光照部分出现反差而构成图像,这就使高分子光化学有可能用于高分子的成像过程,包括如光刻或微细加工等。可以用最典型的正、负感光高分子产品为例。

(1) 常规阴图光刻胶的光交联反应,它主要是通过肉桂酸酯双键的光环合加成反应或光二聚反应而实现的。

(2) 常规的阳图 PS 版的曝光成像过程,它是通过其中所含光敏高分子叠氮基的光解反应和继之发生的分子重排,引起曝光部分易于溶解而完成的。

正是由于光敏高分子体系能以光为驱动力来引发聚合或降解反应的发生,使高分子光化学产品中能开发出具有成像功能的高分子产品,明确地显示出高分子光化学体系在高分子化学体系中所占有的位置和特点。

高分子光化学的某些特点还可进一步讨论如下:

(1) 在光化学中利用光引发剂或光敏引发体系来引发单体的聚合反应,往往都是小规模。它没有那种像热引发聚合反应中常见的规模巨大的工业生产。而常是在它们具体的应用处就地(in situ)进行聚合反应。这显然是和光聚合反应的某些应用特点相关。另一个值得注意的方面是,在光引发聚合反应中所用的原料常是以不同官能度的齐聚物为主,而小相对分子质量<sup>①</sup>单体的应用比较

---

① “相对分子质量”即过去称谓的“分子量”。现按国家标准,本书统称为“相对分子质量”。



罕见。如高分子光化学在涂料工业中的应用,虽说配方中也包括一些小分子单体类的活性稀释剂等,但配方中的主要成分则是不同官能度的齐聚物,因此齐聚物的合理搭配就成为构筑高性能材料配方的基本根据。

(2) 在 高 分 子 光 化 学 研 究 中,通 过 光 化 学 的 进 步 或 进 一 步 利 用 光 化 学 的 基 本 概 念 和 理 论 来 丰 富、提 高 以 至 发 展 高 分 子 光 化 学 的 概 念 及 研 究 方 法,并 由 此 发 展 出 新 的 高 分 子 光 化 学 产 品 或 新 的 配 方 等 都 是 完 全 可 能 的。这 是 由 于 高 分 子 光 化 学 是 光 化 学 的 一 个 分 支,光 化 学 的 创 新,显 然 将 会 有 力 地 促 进 高 分 子 光 化 学 的 进 步,而 这 些 都 和 常 规 高 分 子 化 学 所 涉 问 题 毫 不 相 干,是 高 分 子 光 化 学 固 有 的 特 点。

因此可以明确看到,高分子光化学是一门崭新的分支学科,它衍生于高分子化学和光化学,因而在许多方面和上述两学科有着密切联系,但它仍有自己固有的特色和规律。

## 6. 哪些方面将是高分子光化学今后研究的要点

从上面的讨论可以看出,高分子光化学在 高 分 子 化 学 和 光 化 学 基 础 上 经 过 了 一 个 阶 段 的 发 展、充 实,已 经 初 步 建 立 起 它 自 己 的 体 系。十 分 显 然,它 还 需 要 不 断 进 步 和 不 断 完 善。因 此 摆 在 人 们 面 前 的 是:什 么 将 是 其 今 后 发 展 的 要 点 或 主 要 方 向? 应 当 说 这 是 一 个 见 仁 见 智 的 问 题。由 于 高 分 子 光 化 学 是 一 门 应 用 性 很 强 的 学 科,因 此 从 实 际 应 用 的 需 要 出 发 来 讨 论 这 一 问 题 可 能 更 有 意 义。现 分 别 讨 论 如 下。

(1) 如前所述,高分子光化学体系特别在信息和图像材料领域有着十分广阔的应用前景。作为信息和图像材料而言,材料的光敏度(photo-sensitivity)和分辨率(resolution)将是材料能否得到良好应用的基本前提。因此如何不断提高材料上述两个方面的能力,将是高分子光化学研究中的永恒性课题。感光性高分子材料的光敏度可以包括对光强的敏感和对不同波长光照的敏感,后者也称光谱敏感。由于在实际应用中以激光器作为光源的场合日益增多,而可以较方便地作为光源应用的激光器件(如电激励的激光器、半导体激光器及某些气体激光器等),目前尚为数有限,且目前一些主要的半导体激光器,其发射波长处于近红外波段。为了适应这些光源的特定波长,因此发展新型感光性高分子体系时,对光谱增感以及所用增感剂的稳定性问题始终是一个受到普遍重视的研究课题。有关提高分辨率的问题是随着大规模集成电路集成度的不断提高而提出的。这一问题的研究内容,一方面是应如何在原有基础上不断提高和改进原有化合物的分子结构,提高分子的规整性,准确控制产品相对分子质量的大小及提高化合物的纯度等;另一方面则是发展全新的感光性高分子产品,包括通过新的概念、新的方法以及新的体系所设计合成得到的新型感光性高分子化合物等。

(2) 高分子光化学是一门典型的边界性的学科。作为边界性学科的特点是它可能从不同的学科吸收营养、丰富自身。因此高分子化学和光化学研究的新的进



步和发展包括新反应的发现、新方法的应用、新概念和新理论的建立等,都将会促进高分子光化学的进步和发展。如近年来发展起来的光致产酸反应(photo-acid-generation reaction)就为高分子光化学提供了一个新的反应或方法,为发展具有高效率的新型影像系统提供了一种新的工作模式。

(3) 近年来随着分子光化学研究的进步,具有光功能性的分子器件如:有机非线性光学材料,有机光折变材料及有机上转换材料等层出不穷。然而要将原理性的分子器件真正付诸实用,“高分子化”可能是可供选用的一个重要方法。要指出的是这种“高分子化”不仅只是将高分子材料作为一种基体或器件的支撑物加以应用,而是它将有可能在器件的运行或改善器件性能上发挥作用。例如在制作具实用性的有机非线性光学材料时,经过分子极化(poling)而具有整体非中心对称特征的器件,会因外加电场的撤销而很快地弛豫消失。因此,如没有高玻璃化温度的高分子体系作为基质,则就必将很快地在电场撤销后发生去极化而导致器件功能的丧失。从上述的简单例子可以看出高分子光化学研究的发展不是一成不变的,随着科学技术的不断进步,新的内容将不断呈现,而使高分子光化学学科更加丰富多彩。

(4) 高分子光化学的不断进步必然和基础光化学一样,会逐步加强和重视对高分子光化学反应的基本规律问题进行研究,亦即人们将要求更深入地了解高分子光化学反应的详细历程、机理和内在的规律。关于这方面的研究工作显然将涉及高分子光化学的基础性研究,其重要性是不言而喻的。

### 建议参考的专著

- 1 Ranby B, Rabek J F. Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers: Principles and Applications. London: Wiley, 1975
- 2 Roffey C G. Photopolymerization of Surface Coating. NY: Wiley, 1982
- 3 Allen N S, Rabek J F. New trends in the Photochemistry of Polymers. London: Elsevier Applied Science, 1985
- 4 Guillet J E. Polymer Photophysics and Photochemistry. Cambridge: Cambridge Univ Press, 1985
- 5 Rabek J F. Mechanism of Photophysical and Photochemical Reaction in Polymer: Theory and Practical Application. NY: Wiley, 1987
- 6 Randell D R. Radiation Curing of Polymers. London: Roy Soc Chem, 1987, 64
- 7 Holman R, Oldring P. UV and EB Curing Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints. London: SITA, 1988
- 8 Allen N S. Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology. London: Elsevier Applied Science, NY, 1989
- 9 Reiser A. Photoreactive Polymer: The Science and Technology of Resists. NY: Wiley, 1989
- 10 Thompson L F, Wilson C G, Frechet J M J. Materials for Microlithography-Radiation Sensitive Poly-