

## 聚 N-乙烯吡唑的激光敏化反应\*

杨君慧 林金谷 苏 阳 傅克坚

邱家白

(中国科学院物理所)

(中国科学院化学所)

**提要:** 采用激光诱导化学反应的方法, 使聚 N-乙烯吡唑快速转化成溴化聚合物, 其光谱响应由紫外区扩展到可见区。

### Laser sensitization reaction of poly-N-vinylcarbazole

Yang Junhui, Lin Jingu, Su Yang, Fu Kejian

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

Qiu Jiabai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

**Abstract:** The poly-N-vinylcarbazole can be converted to bromopolymer very fast using laser induced chemical reaction. The spectral response extends from ultraviolet to the visible range.

### 前 言

聚 N-乙烯吡唑 (PNVO) 具有特殊的结构, 其乙烯链上含有庞大的吡唑基团, 相邻吡唑基上的  $\pi$  电子云有一定程度的相互重叠, 使电子能够自由迁移, 从而使 PNVO 具有良好的光电性能, 成为一种典型的有机光敏半导体材料。但聚合物本身的光谱响应区在紫外波段 ( $<360\text{nm}$ ), 必须经过有效的增感处理才能在可见光谱区有较高的光电灵敏度。

常用的 PNVO 增感方法有染料增感法, 结构增感法和复合物增感法等<sup>[1]</sup>。这些增感

方法虽然都能在一定程度上提高 PNVO 在不同光谱区的光电灵敏度, 但它们各自都有局限性。例如染料增感法, 目前能使 PNVO 达到的光电灵敏度较低, 不能满足快速记录的要求; 结构增感法现有的过程比较复杂, 往往还需要同染料增感法配合使用; 复合物增感法虽然能达到较高的灵敏度, 但它使用的增感剂多数为剧毒试剂, 很不安全。寻找一种既安全又高效率的增感方法是研究 PNVO 的主要课题之一。

本文就 PNVO 同四溴化碳体系和

收稿日期: 1986 年 9 月 22 日。

\* 本课题由国家自然科学基金资助。

PNVC同四溴化碳、无色结晶紫(LVC)体系的激光敏化反应及生成物的光谱响应进行了探讨。

## 实验方法

称量30 mg PNVC(自制)和20 mg  $\text{CBr}_4$  (分析纯)溶于20 ml 苯中(分析纯)制得无色透明溶液 I。

称量30 mg PNVC、20 mg  $\text{CBr}_4$  和5 mg LVC(自制)溶于20 ml 苯中, 制得无色透明溶液 II。溶液的配制和保存应注意避光。

将少量溶液 I 或溶液 II 置于石英池内, 加盖密封。盛有溶液的石英池按图 1 所示放在光路中。用 YAG 泵浦染料激光器的 355 nm 谱线激发(单次脉冲的激光能量为3 毫焦/次, 频率为1 次/秒), 使溶液产生激光诱导化学反应。用钨灯(6 V, 12 mW)作探测光源, 用光学多通道分析仪(OMA)记录溶液在激光作用下吸收光谱的改变, 判断反应进行的情况和生成物的光谱吸收特性。

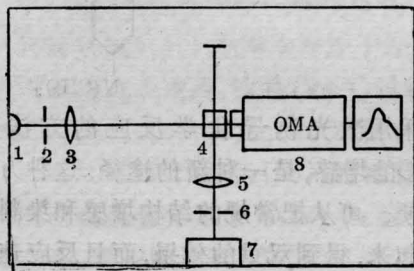


图 1 实验装置

1—钨灯; 2、6—光栏; 3、5—透镜; 4—石英池;  
7—激光器; 8—光学多通道分析仪(OMA)

## 结果和讨论

溶液 I 和溶液 II 经 355 nm 脉冲激光照射后, 对探测光的吸收特性的变化如图 2 和图 3 所示。

把经过激光照射的溶液加入甲醇, 使反应生成物沉淀, 将沉淀物充分干燥, 进行红外分析, 得到的结果见图 4。图 5 是在相同条

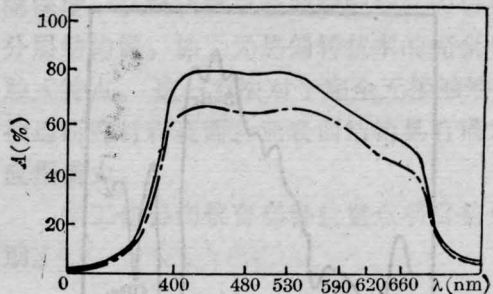


图 2 溶液 I 在激光照射过程中吸收特性的变化

横坐标为波长  $\lambda$ , 纵坐标为吸收百分数  $A$   
---照射 10 分钟, ——照射 15 分钟的吸收曲线。

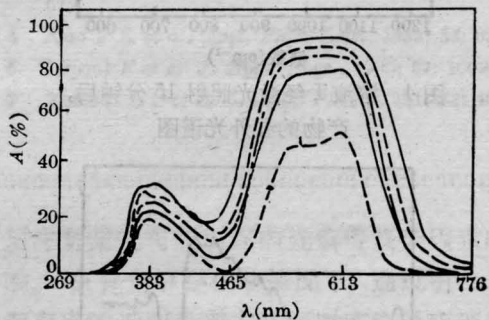


图 3 溶液 II 在激光照射过程中吸收特性的变化

曲线自下而上的照射脉冲次数为 1 次、2 次、3 次、4 次、5 次

件下测量得到的 PNVC 红外光谱图。由图 2 可见, 溶液 I 在激光照射下, 长波范围的吸收明显增加。由图 4 和图 5 相比较证实, 这种吸收特性的改变主要是 PNVC 同  $\text{CBr}_4$  产生激光化学反应生成溴代聚合物的结果<sup>[2]</sup>。元素分析证明, 溶液 I 经激光照射 15 分钟, 生成物含溴量可达 9.44%。

由图 3 和图 6 (用分光光度计测量的) 看出, 溶液 II 经过激光照射后吸收特性的改变较溶液 I 更为明显; 在 610 nm 左右有吸收峰。可见, 溶液 II 的反应产物中除溴代聚合物之外, 还有新的物质生成。吸收峰在 610 nm 左右的新物质结晶紫染料, 它是无色结晶紫同体系中的聚合物光解离出来的质子酸  $\text{H}^+$  作用生成的<sup>[2]</sup>。结晶紫是使 PNVC 向长波范围增感的有效染料之一, 反应中初生



图4 溶液 I 经激光照射 15 分钟后, 产物的红外光谱图

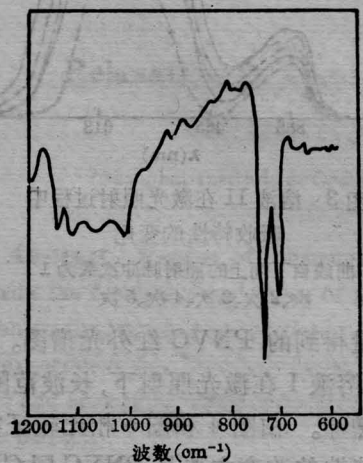


图5 PNVC 的红外光谱图

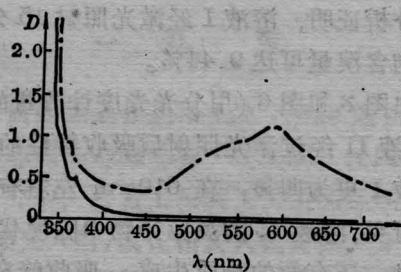


图6 溶液 II 在激光照射前后的吸收光谱  
——未照射溶液的吸收, - - - 照射 15 分钟的吸收

态的结晶紫含有较高的活性, 有利于提高增感效率。结晶紫在反应中的生成过程如下:



采用激光诱导化学反应的方法研究 PNVC 的增感, 是一种新的途径。这种方法操作简便, 可从把常规的结构增感和染料增感结合起来, 得到双重的效果, 而且反应速度很快, 即是在单次激光脉冲作用下, 就有明显反应 (见图 3)。此外, 反应是在室温下进行的, 因为选用的是紫外激光, 脉宽又很窄 (5~6 ns)。频率较低, 输出能量有限, 完全可以排除热化学反应的影响。激发波长应选在 PNVC-OBr<sub>4</sub> 电荷转移复合物的吸收带内, 在 350 nm~400 nm 处都敏感。

感谢物理所刘竞青同志的热情帮助。

### 参 考 文 献

- 1 丸山胜次; 色材协会志, 1974; 47: 594
- 2 丁端松 *et al.* 感光科学与光化学, 1983; (1): 58