

УДК 541.64:535.37

**ВНУТРИЦЕПНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РАСТВОРАХ
АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

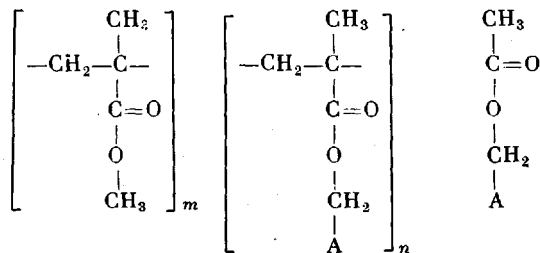
*Козел С. П., Готлиб Ю. Я., Лашков Г. И.,
Шелехов Н. С.*

В растворах сополимеров метилметакрилата с 9-антрилметилметакрилатом в диоксане наблюдали уменьшение по сравнению с низкомолекулярным модельным соединением интенсивности и времени затухания люминесценции антраценовых хромофоров по мере увеличения доли антраценосодержащих звеньев полимера от 5 до 30 мол.%. Концентрационное по своей природе тушение люминесценции представляет собой суперпозицию динамического тушения, обусловленного микроброуновским движением звеньев полимерной цепи, и статического, связанного с наличием на цепи макромолекулы участков с парным распределением антраценовых хромофоров, возникающим в процессе синтеза полимеров. Проведен количественный анализ этих эффектов, установлена их связь с динамическими характеристиками и микроструктурой исследуемых объектов.

Люминесцентные методы прочно вошли в арсенал средств физико-химических исследований полимеров. Так, метод поляризованной люминесценции оказался весьма продуктивным в изучении кинетики движения отдельных структурных единиц макромолекул [1, 2]. Тушение люминесценции меток, размещенных на полимерных цепях, низкомолекулярными соединениями позволяет выявить особенности процессов диффузии низкомолекулярных реагентов вблизи полимерных цепей в растворах [3, 4], а размещение люминофора и тушителя на одной и той же макромолекуле дает возможность с помощью количественного исследования тушения вскрыть особенности микроброуновского движения звеньев полимера [4, 5]. С другой стороны, последовательное накопление однотипных хромофоров на цепи макромолекулы приводит к появлению наряду с динамическим концентрационного тушения другого типа, связанного с образованием на полимерной цепи эксимеробразующих участков и с переносом на них энергии электронного возбуждения. Этот процесс тушения контролируется в основном не динамическими, а микроструктурными характеристиками макромолекулы [6, 7].

В данной работе исследовано концентрационное тушение люминесценции, происходящее в разбавленных растворах ПММА, содержащего различные количества антраценовых (А) хромофоров в боковых радикалах. Проведен количественный анализ различных механизмов тушения с целью выяснения роли динамических и микроструктурных характеристик макромолекул исследуемых полимеров в этом процессе.

Исследовали статистические сополимеры метилметакрилата (ММА) и 9-антрилметилметакрилата (9-АММА) с мольной долей антраценосодержащих звеньев α, варьируемой в пределах 0,05–0,3, и средней степенью полимеризации $\langle N \rangle \approx 1,3 \cdot 10^3$. Исследовали также модельное соединение 9-антрилметиладель (9-АМА)



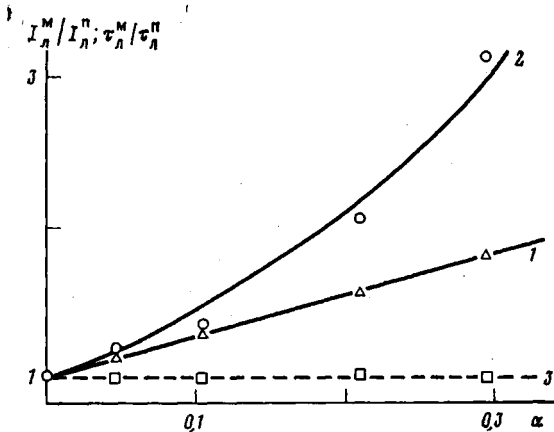
Сополимер ММА с 9-АММА

9-АМА

$$\alpha = \frac{n}{m+n} = 0,05-0,3 \quad (N) = m+n \approx 1,3 \cdot 10^3$$

Синтез и строение исследуемых объектов подробно описаны в работе [8]. Тушение люминесценции изучали в насыщенных воздухом растворах в диоксане при возбуждении светом с длиной волны $\lambda^* = 3,65 \cdot 10^{-7}$ м в оптически тонком слое. Рабочая концентрация полимеров составляла $\sim 0,03$ кг/м³, что исключало заметное проявление межцепных взаимодействий. Измеряемую интенсивность люминесценции приводили к единичному поглощению раствора на длине волны λ^* . Времена затухания люминесценции $\tau_{\text{л}}$ измеряли на фазовом флуориметре ГОИ¹ как в жидких растворах (диоксан), так и в твердых образцах ПММА, полученных термической полимеризацией MMA с растворенными в нем объектами исследования.

Снижение интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}^{\text{п}}$ и сокращение $\tau_{\text{л}}^{\text{п}}$ оценивали по отношению к соответствующим характеристикам ($I_{\text{л}}^{\text{м}}$ и $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}$) низкомолекулярного модельного соединения 9-АМА. Параметры люминесценции 9-АМА измеряли при его концентрации в растворе диоксана $\sim 10^{-5}$ моль/л, когда концентрационным тушением можно было пренебречь.



Изменение отношений $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{п}}$ (1, 3) и $I_{\text{л}}^{\text{м}}/I_{\text{л}}^{\text{п}}$ (2) в жидких растворах в диоксане (1, 2) и в твердых блоках ПММА (3). 1, 3 — аппроксимация соотношением (1), 2 — расчет по уравнению (7). Точки — экспериментальные данные

На рисунке (кривая 1) представлена зависимость величины отношения $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{п}}$ растворов исследуемых сополимеров в диоксане от мольной доли антраценсодержащих звеньев полимеров. Кривая 3 описывает эту же зависимость, но измеренную в твердых образцах ПММА. Изменение интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}^{\text{м}}/I_{\text{л}}^{\text{п}}$ на длине волны высокочастотного максимума $3,98 \cdot 10^{-7}$ м в вибронном спектре люминесценции монозамещенного антрацена представлено кривой 2.

Как видно из рисунка, ход зависимости $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{п}} = f(\alpha)$ в жидком растворе является линейным во всем исследованном интервале значений α , что характерно для известных зависимостей динамического тушения типа Штерна — Фольмера [5]. Постоянство же отношения $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{п}}$, измеренного в твердых образцах, когда сегментальное микроброуновское движение полимерных цепей «заморожено», однозначно свидетельствует о динамическом характере процессов тушения, приводящих к сокращению $\tau_{\text{л}}^{\text{п}}$ в жидких растворах. В то же время наблюдаемое различие в ходе кривых тушения, измеренных по времени затухания (кривая 1) и по интенсивности люминесценции (кривая 2), типично при наличии «статического» — мгновенного тушения наряду с процессом динамического тушения, осуществляющегося при случайных встречах хромофоров в процессе их микроброуновского движения в растворе. О существовании статического тушения свидетельствует также явление гипохромизма в исследуемых полимерах, связываемое нами [6] с образованием конфигураций цепи, приводящих к парному «сандвичевому» расположению антраценовых хромо-

¹ Авторы искренне благодарят В. И. Широкова за измерение $\tau_{\text{л}}$.

форов А. Такое статическое тушение может осуществляться двумя путями: при прямом поглощении света упомянутыми парными образованиями, а также вследствие безызлучательного переноса на них энергии электронного возбуждения от «неспаренных» хромофоров А [7].

Таким образом, совместное измерение $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}$ и $I_{\text{л}}$ позволяет разделить вклады динамического и «статического» процессов в наблюдаемый суммарный эффект тушения люминесценции.

Поскольку ход зависимости $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{п}}=f(\alpha)$ остается линейным во всем исследованном диапазоне значений α , можно воспользоваться ее наклоном k оси α для оценки параметров динамического процесса тушения.

Модифицированное применительно к тушению люминесценции антраценовых групп в исследуемых системах соотношение типа Штерна — Фольмера выглядит следующим образом [5]:

$$\frac{\tau_{\text{л}}^{\text{м}}}{\tau_{\text{л}}^{\text{п}}} = 1 + 4\pi\epsilon N' R_0 \tau_{\text{л}}^{\text{м}} D_{\text{лок}} \rho_{\text{лок}} \alpha, \quad (1)$$

где R_0 — расстояние тушения; ϵ — эффективность тушения на одну встречу; $N' = 10^{-3} \cdot N_A$ (N_A — число Авогадро), $\rho_{\text{лок}}$ — действующая в фотопроцессе локальная молярная концентрация звеньев полимера в некоторой области Ω вокруг звена с люминофором; $D_{\text{лок}}$ — локальный коэффициент диффузии в этой области.

Необходимость введения в рассмотрение локальных параметров $\rho_{\text{лок}}$ и $D_{\text{лок}}$ обусловлена спецификой микроброуновского движения линейной полимерной цепи [9]. Наличие статистической связи между звеньями цепи проявляется в том, что звенья полимера распределены в объеме клубка макромолекулы неравномерно. Их локальная концентрация вблизи данного звена цепи больше средней по объему клубка [9], а подвижность также необходимо описывать не одним коэффициентом диффузии, а спектром взаимных диффузионных перемещений соответственно тому, что разные по типу и по масштабу внутриклубковые движения осуществляются в макромолекуле с различными скоростями [1]. Исследуемое нами концентрационное тушение осуществляется за времена $\leq \tau_{\text{л}}^{\text{м}}$. За такие промежутки времени успевают реализоваться лишь сравнительно мелкомасштабные смещения звеньев, соизмеримые с размерами статистического сегмента ПММА ($2,0 \cdot 10^{-9}$ м) [1]. Поэтому исследуемый процесс будет контролироваться локальной концентрацией звеньев $\rho_{\text{лок}}$ и локальным коэффициентом диффузии $D_{\text{лок}}$ в некоторой области Ω с радиусом $r_{\Omega} \sim 2,0 \cdot 10^{-9}$ м, выделенной вокруг звена с люминофором, откуда в основном приходят звенья, несущие тушитель (невозбужденный хромофор А).

Как следует из соотношения (1),

$$\frac{d}{d\alpha} (\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{п}}) = K_{\tau}^{\text{п}} \tau_{\text{л}}^{\text{м}} \rho_{\text{лок}},$$

где $K_{\tau}^{\text{п}} = 4\pi\epsilon N' R_0 D_{\text{лок}}$ — бимолекулярная константа скорости тушения люминесценции в полимерном клубке. Таким образом, для того чтобы оценить $K_{\tau}^{\text{п}}$ по экспериментальным данным, необходимо знать $\rho_{\text{лок}}$ и наоборот.

Согласно сделанным нами ранее оценкам [3], $D_{\text{лок}}$ для смещений $\sim 2,0 \cdot 10^{-9}$ м должен иметь в ПММА величину $\sim 6 \cdot 10^{-11}$ м²/с и меньшую для больших смещений. Подвижность молекулы модельного соединения характеризуется в используемом растворителе на порядок большим коэффициентом диффузии $D^{\text{м}} \sim 6 \cdot 10^{-10}$ м²/с [3], а константа скорости концентрационного тушения люминесценции $K_{\tau}^{\text{м}}$ составляет величину $\approx 3,3 \cdot 10^9$ (моль/л)⁻¹с⁻¹ (данные для 9-ацетоксиантрацена [10]). Следовательно, величина $K_{\tau}^{\text{п}}$ (для полимера) должна быть на порядок меньше, чем $K_{\tau}^{\text{м}}$ для модельного соединения (при условии, что ϵ и R_0 одинаковы для антраценосодержащего звена полимера и модельного соединения), и иметь величину $\sim 3 \cdot 10^8$ (моль/л)⁻¹с⁻¹. Измеренное нами значение $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}$ в диоксане $\approx 5 \cdot 10^{-9}$ с, а экспериментальное значение $\frac{d}{d\alpha} (\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{п}}) \approx 2,8$. Отсюда для $\rho_{\text{лок}}$ получаем величину $\sim 2,5$ моль/л.

Представляет интерес сравнить полученное для $\rho_{\text{лок}}$ значение со средней по клубку концентрацией звеньев полимера $\langle \rho \rangle$, определяемой по формуле

$$\langle \rho \rangle = 10^{-3} \frac{\langle N \rangle}{N_A \langle V \rangle}, \quad (2)$$

где $\langle V \rangle$ — средний объем клубка, м^3 , определяемый соотношением [5]

$$\langle V \rangle \cong 0,36 \frac{M[\eta]}{\Phi} \cdot 10^{-10}, \quad (3)$$

где M — молекулярный вес полимера; $[\eta]$ — характеристическая вязкость, $\text{м}^3/\text{кг}$; Φ — постоянная Флори, равная $2,84 \cdot 10^{18} \text{ м}^3/\text{моль}$ [11].

Для исследуемой серии сополимеров величина $\langle N \rangle / M[\eta] \cong 0,0019$ [8], откуда получаем, комбинируя выражения (2) и (3), $\langle \rho \rangle \cong 0,25$ моль/л.

Сопоставление полученных величин $\rho_{\text{лок}}$ и $\langle \rho \rangle$ показывает, что $\rho_{\text{лок}}$ должна быть по крайней мере в 10 раз больше, чем средняя по клубку концентрация звеньев. Полученный результат хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями характера распределения звеньев в клубке [9], согласно которым $\rho_{\text{лок}} > \langle \rho \rangle$ при $r\Omega < \langle r \rangle$ ($\langle r \rangle$ — средний радиус клубка). Имеющиеся экспериментальные данные для полимеров других классов также свидетельствуют о существенных различиях между $\rho_{\text{лок}}$ и $\langle \rho \rangle$. Так, в случае полихлорстирола $\rho_{\text{лок}}$, оцененная из данных по диэлектрической релаксации, составляет величину $\sim (7-40) \cdot \langle \rho \rangle$ в зависимости от качества растворителя [12]. Для поли-4-винилпиридина $\rho_{\text{лок}}$, измеренная методом парамагнитных меток, имеет значение 0,3–0,4 [13] и 0,5–0,7 моль/л, по данным внутрицепного тушения люминесценции [5], в то время как $\langle \rho \rangle$ меняется в зависимости от молекулярного веса полимера от 0,2 ($M=8 \cdot 10^4$) до 0,016 моль/л ($M=2,9 \cdot 10^6$) [5].

Уменьшение $\tau_{\text{л}}^{\text{н}}$ в процессе концентрационного тушения люминесценции в исследуемых полимерах хорошо описывается, таким образом, модифицированным соотношением типа Штерна — Фольмера (1) с использованием локальных параметров $D_{\text{лок}} \sim 6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\rho_{\text{лок}} \sim 2,5$ моль/л. (Уместно напомнить, что в эксперименте по тушению люминесценции определяется произведение $D_{\text{лок}}\rho_{\text{лок}}$, поэтому вариации в теоретической оценке $D_{\text{лок}}$ будут соответственно влиять на конкретное числовое значение $\rho_{\text{лок}}$. По этой причине полученную величину $\rho_{\text{лок}} \sim 2,5$ моль/л следует трактовать как оценочную.)

Обратимся теперь вновь к экспериментальным данным, представленным на рисунке. Кривая $I_{\text{л}}^{\text{м}}/I_{\text{л}}^{\text{н}} = f(\alpha)$ отклоняется, как видно из рисунка, от зависимости $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{н}}$ в сторону большего тушения. Поскольку зависимость $\tau_{\text{л}}^{\text{м}}/\tau_{\text{л}}^{\text{н}}$ от α линейна во всем диапазоне изменений α и отражает, как было показано, ход тушения за счет микроброуновского движения звеньев полимерной цепи, систематическое отклонение зависимости отношения $I_{\text{л}}^{\text{м}}/I_{\text{л}}^{\text{н}}$ от линейной можно рассматривать как нарастание с α вклада, обусловленного мгновенным (статическим) тушением. При таком подходе наблюдаемая интенсивность люминесценции обусловлена свечением лишь части хромофоров А ψ , которые не подвергаются мгновенному тушению, т. е.

$$\frac{I_{\text{л}}^{\text{м}}}{I_{\text{л}}^{\text{н}}} = (1 + K_{\tau}^{\text{н}} \tau_{\text{л}}^{\text{м}} \rho_{\text{лок}} \alpha) \psi^{-1} \quad (4)$$

В соответствии с выводами, к которым мы пришли при анализе гипохромного эффекта в исследуемых сополимерах [6], а также люминесцентных свойств поли-(9-антриметилметакрилата) [7], практически полное тушение люминесценции имеет место в исследуемых объектах у тех хромофоров А, которые локализованы в крайних звеньях синдиотактических триад и образуют здесь парные агрегаты типа сэндвичевых пар. Такие пары, являясь эффективными акцепторами энергии электронного возбуждения, тушат люминесценцию не только вследствие собственного поглощения, но и по механизму безызлучательного переноса энергии от

близких к ним по цепи хромофоров А [7]. При этом вероятность включения хромофора А в состав сэндвичевых пар в процессе синтеза полимера ($\kappa_{\text{сп}}$) дается следующим соотношением [6, 7]:

$$\kappa_{\text{сп}} = 2 \frac{\alpha S^2}{1 + \alpha S^2} \quad (5)$$

где S^2 — доля синдиотактических звеньев полимера в триадах.

Рассмотрим отрезок цепи полимера с количеством звеньев n_v , которое в среднем находится внутри сферы «мгновенного тушения». Вероятность того, что данный хромофор А, локализованный на отрезке n_v , не будет мгновенно потушен, равна, очевидно, вероятности отсутствия на n_v акцептора возбуждения ψ . При доле занятых антраценом звеньев полимерной цепи α вероятность нахождения на данном звене акцептора возбуждения равна $\alpha \kappa_{\text{сп}}$. Тогда вероятность ψ определится следующим образом:

$$\psi = (1 - \kappa_{\text{сп}}) (1 - \alpha \kappa_{\text{сп}})^{n_v - 1} \quad (6)$$

Действительно, $(1 - \kappa_{\text{сп}})$ представляет собой вероятность того, что данный хромофор А, локализованный на n_v , не будет акцептором, а $(1 - \alpha \kappa_{\text{сп}})^{n_v - 1}$ — вероятность отсутствия акцептора на остальных $n_v - 1$ звеньях.

Таким образом, в рассматриваемом приближении снижение интенсивности люминесценции в процессе концентрационного тушения будет описываться уравнением

$$\frac{I_{\text{п}}^{\text{м}}}{I_{\text{п}}} = (1 + K_{\text{т}}^{\text{п}} \rho_{\text{лок}} \tau_{\text{л}}^{\text{м}} \alpha) (1 - \kappa_{\text{сп}})^{-1} (1 - \alpha \kappa_{\text{сп}})^{-n_v + 1} \quad (7)$$

Сопоставление (7) с экспериментальными данными позволило оценить значение $n_v \sim 3-4$. Для расчета использовали значение $K_{\text{т}}^{\text{п}} \rho_{\text{лок}} \tau_{\text{л}}^{\text{м}} = 2,8$, полученное из наклона прямой $\tau_{\text{л}}^{\text{м}} / \tau_{\text{л}}^{\text{н}} = f(\alpha)$, и среднее значение доли синдиотактических звеньев в триадах S^2 , составляющее для исследуемой серии сополимеров величину $\approx 0,53$ (оценка методом ПМР) [8]. Результаты расчета для $n_v = 3$ представлены на кривой 2 рисунка. Полученное значение n_v означает, что перенос энергии возможен лишь в том случае, когда акцептор локализован в ближайших с донорным звеньях полимерной цепи.

Таким образом, концентрационное тушение люминесценции в растворах ПММА с присоединенными антраценовыми группами представляет собой суперпозицию динамического тушения, обусловленного микроброуновским движением звеньев полимера, и статического, связанного с наличием на цепи макромолекулы участков с парным расположением антраценовых хромофоров.

Показано, что значение действующей в исследуемом фотопроцессе локальной концентрации звеньев макромолекулы вблизи данного звена по крайней мере на порядок больше средней по клубку для исследуемой серии сополимеров и составляет величину $\sim 2,5$ моль/л.

Авторы искренне благодарят В. Л. Ермолаева и Е. Н. Бодунова за активное участие в обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Скороходов С. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1430.
2. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Ананьева Т. Д., Готлиб Ю. Я., Громова Р. А., Козел С. П., Лашков Г. И., Луцки В. Б., Паутов В. Д., Скороходов С. С., Шевелева Т. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 4, с. 873.
3. Козел С. П., Лашков Г. И., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Луцки В. Б., Скороходов С. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 131.
4. Кириш Ю. Э., Павлова Н. Р., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, № 4, с. 863.
5. Готлиб Ю. Я., Павлова Н. Р., Кириш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1150.

6. Козел С. П., Лашков Г. И., Шелехов Н. С., Краковяк М. Г. Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, вып. 5, с. 890.
7. Козел С. П., Лашков Г. И. Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, вып. 6, с. 1110.
8. Шелехов Н. С., Краковяк М. Г., Кленин С. И., Лашков Г. И., Козел С. П., Скороходов С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1586.
9. Готлиб Ю. Я., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1971.
10. Birks J. B. Photophysics of Aromatic Molecules. New York - London - Toronto: Wiley Interscience, 1970. 704 p.
11. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
12. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 73.
13. Kirsh Yu. E., Pavlova N. R., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, p. 495.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.XII.1980

**INTRACHAIN LUMINESCENCE QUENCHING IN SOLUTIONS
OF ANTHRACENE-CONTAINING POLYMERS ON THE BASIS
OF POLYMETHYL METHACRYLATE**

Kozel S. P., Gottlib Yu. Ya., Lashkov G. I., Shelekhov N. S.

Summary

In solutions of copolymers of methyl methacrylate with 9-anthrylmethyl methacrylate in dioxane a decrease of intensity and time of luminescence quenching of anthracene chromophores comparing with low-molecular model compound was observed being more pronounced from 5 up to 30 mol.% of anthracene-containing units. The luminescence quenching having the concentrational nature can be represented as a superposition of dynamic quenching being a result of micro-Brownian motion of units of a polymer chain and static quenching related with the existence of chain fragments with paired distribution of anthracene chromophores coming in the course of polymer synthesis. These effects are quantitatively analysed and their relation with dynamic characteristics and microstructure of studied objects is established.