

УДК 541.64:535.37

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПИРЕНОМ

© 1994 г. Т. В. Сахно, Е. Я. Елизаров, Н. Н. Барашков,  
Р. Н. Нурмухаметов, О. А. Хахель

Химическая научно-технологическая Ассоциация "Химпрогресс"  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 10.09.93 г.

Изучена концентрационная зависимость интенсивности свечения сополимеров метилметакрилат-винилпирен. Рассмотрена модель фотофизических процессов, приводящих к возбуждению флуоресценции эксимерного типа. Рассчитаны значения экстинкции димеров пирена на некоторых длинах волн в пределах полосы поглощения молекул.

Значительный интерес представляет проблема миграции энергии в хромофорсодержащих системах. Процессы переноса фотовозбуждения играют определяющую роль в формировании спектральных свойств полимеров, если донором и акцептором энергии выступают различные спектральные центры. Особую группу флуоресцирующих полимеров составляют сополимеры на основе винилсодержащих люминофоров, в спектрах которых присутствуют две компоненты свечения: эксимерная и молекулярная (монармальная). Свечение эксимерного типа приписывается агрегатам люминофора – эксимерообразующим центрам (ЭОЦ) [1]. Так как определение концентрации центров эксимерной флуоресценции в полимерах является сложной задачей, однозначной точки зрения на эффективность миграционных процессов не существует.

В рамках спектральных методов известны три подхода к выяснению вопроса о миграции энергии в полимерах [1]: исследование поляризационных параметров свечения; анализ кривых затухания флуоресценции и измерения эффективности тушения эмиссии полимеров малыми добавками акцептора. Однако, ни в одном из этих направлений не достигнуто существенных успехов на пути решения вопроса о миграции энергии в эксимерообразующих системах. Между тем, характеристики эксимерной флуоресценции, в частности ее значительный стоксов сдвиг, могут представлять интерес с точки зрения использования флуоресцирующих полимерных стекол в различного рода технических устройствах [2, 3]. Поэтому возникает необходимость детального исследования спектральных свойств таких объектов. В настоящей работе изучена концентрационная зависимость эмиссионных параметров сополимеров 1 – винил-

пирен (ВП) – ММА с целью как оценки эффективности миграции энергии в системе, так и определения некоторых элементов структуры полимера.

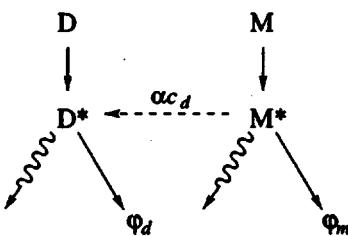
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры ВП с ММА (стекла толщиной 1 мм) в соотношении 0.5 : 99.5 (I); 0.1 : 99.9 (II); 1.0 : 99.0 (III); 3.0 : 97.0 (IV); 5.0 : 95.0 мол. % (V) синтезировали по методике [4]. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Perkin-Elmer" (модель 554), спектры флуоресценции получали на приборе СДЛ-2. Последние регистрировали путем многократного сканирования по поверхности образцов с усреднением спектров в процессоре прибора (они приведены в неисправлении виде). Измерения проводили при комнатной температуре.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксимерообразующие центры в полимерах представляют собой как заранее подготовленные конформации полимерных цепей, благоприятные для образования эксимеров, так и участки, энергетический барьер которых очень мал для принятия эксимерной конфигурации; они способны к переориентации за время жизни возбужденного состояния [1]. Центры первого типа можно также разделить по спектральным признакам. Так, следует различать ЭОЦ, состоящие из слабовзаимодействующих в основном состоянии люминофорных групп, и комплексы, расположение молекул в которых приводит к значительному их взаимодействию в основном состоянии, последнее может проявляться и в поглощении [5].

Рассмотрение процессов фотовозбуждения спектральных центров в полимере было проведено в рамках следующей схемы:



Полагается, что излучение поглощается как изолированными хромофорами (их концентрация  $c_m$ ), так и димерными центрами (их концентрация  $c_d$ ).  $\xi_m$  – коэффициент экстинкции мономера на длине волны возбуждения и  $\xi_d$  – усредненный по различным типам димеров коэффициент экстинкции ЭОЦ, также, на длине волны возбуждения;  $\Phi_d$  и  $\Phi_m$  – квантовые выходы флуоресценции соответственно эксимеров и молекул красителя. Эффективность переноса энергии на ЭОЦ описывается параметром  $\alpha$ , который в данном случае имеет размерность коэффициента экстинкции. Смысл последней величины можно истолковать как некоторое условное приращение экстинкции димеров, обусловленное переносом энергии с мономерной формы люминофора. Параметр  $\alpha$  принимаем постоянным. Это соответствует предположению о том, что перенос энергии на димерные центры осуществляется лишь из некоторого ближайшего их окружения с постоянной вероятностью. В этом смысле имеется аналогия со сферой эффективного тушения, принятой в модели Перрена [6].

Согласно схеме, отношение интенсивностей компонент эксимерного и мономерного свечения сополимеров  $I_d/I_m = R$  можно записать так:

$$R = (\Phi_d/\Phi_m) [(\xi_d c_d + \alpha c_d)/(\xi_m c_m - \alpha c_d)]. \quad (1)$$

Естественно, что  $c_m = c - 2c_d$ , где  $c$  – общая концентрация люминофора в объеме полимера.

Далее необходимо обсудить вопрос о том, каким аналитическим выражением должна определяться зависимость концентрации димерных центров от общей концентрации люминофорных фрагментов. Наиболее эффективно эксимерообразование в винилароматических полимерах происходит между соседними звеньями в цепи [1]. В случае гомополимеров этот фактор определяет линейную зависимость  $c_d$  от длины макромолекул. Кроме того, необходимо учесть вероятность возникновения ЭОЦ между удаленными участками полимера, так что в общем виде  $c_d$  можно выразить следующим образом:

$$c_d = f_1(c - c_0) + f_2\sqrt{(c - c_0)}. \quad (2)$$

Здесь  $c_0$  – концентрация изолированно расположенных в цепи люминофорных сегментов;  $f_1$  – ве-

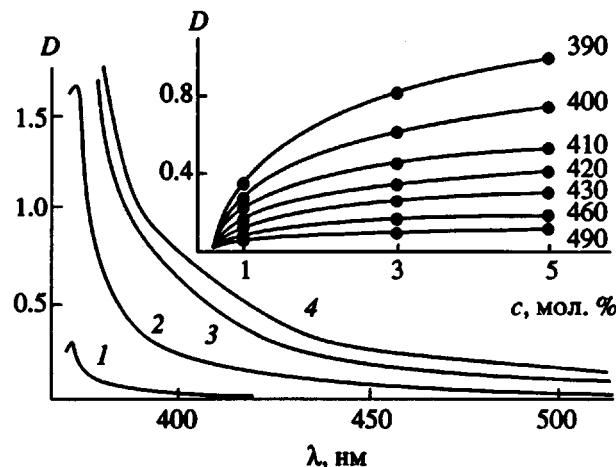


Рис. 1. Спектры поглощения сополимеров II (1); III (2); IV (3) и V (4). На вставке показаны зависимости оптической плотности полимерных образцов от концентрации люминофорных фрагментов. Числами указаны соответствующие длины волны регистрации (нм).

роятность возникновения конфигураций полимерной цепи, способных релаксировать к геометрии эксимера, отнесенная к единице длины блочно связанных участков.

Присутствие второго слагаемого в уравнении (2) можно обосновать следующим образом. Число контактных точек в полимере, возникающих при петлеобразовании цепи, зависит от макромолекулярных размеров. Оно пропорционально  $\sqrt{N}$ , где  $N$  – число сегментов в макромолекуле [7]. В рассматриваемом случае выполнение зависимости такого типа подтверждается спектром поглощения сополимеров (рис. 1). На вставке рис. 1 приведены интерполированные выражением (2) значения оптической плотности образцов III – V на различных длинах волн (по данным спектров на рис. 1). Отсюда можно определить, что  $c_0 \approx 0.6$  мол. %. Характерно, что  $f_1$  для поглощающих в длинноволновой области агрегатов равно нулю, т.е. соседние хромофоры в цепи образуют слабовзаимодействующие в основном состояния комплексы.

Значение  $c_0 \approx 0.6$  мол. % отражает то обстоятельство, что сополимеры с содержанием люминофорной добавки менее этой величины характеризуются ее статистическим распределением в цепи. Так, образцы I и II не обладают эксимерной флуоресценцией. Очевидно,  $c_0$  определяется соотношением реакционных способностей MMA и ВП, концентрацией инициатора, условиями проведения синтеза. Строго говоря, фигурирующие в различных слагаемых уравнения (2) параметры  $c_0$  не равны между собой. Это следует из того, что петлеобразованию полимерных цепей должен предшествовать период безциклического роста

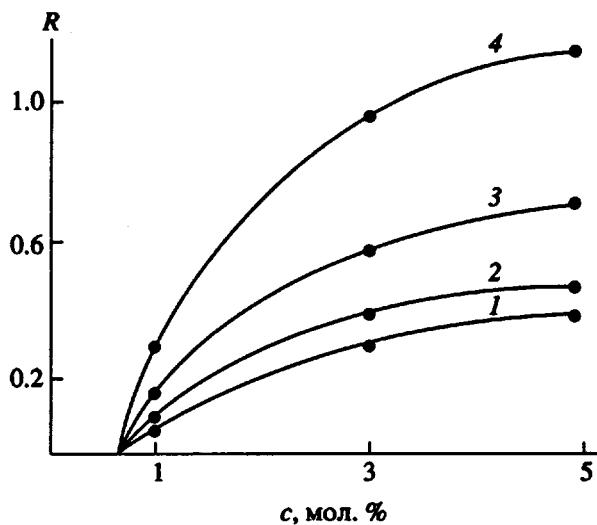


Рис. 2. Зависимость  $R$  от концентрации люминофорной добавки для образцов сополимера ВП-ММА при возбуждении длинами волн 335 (1); 330 (2); 345 (3) и 355 нм (4).

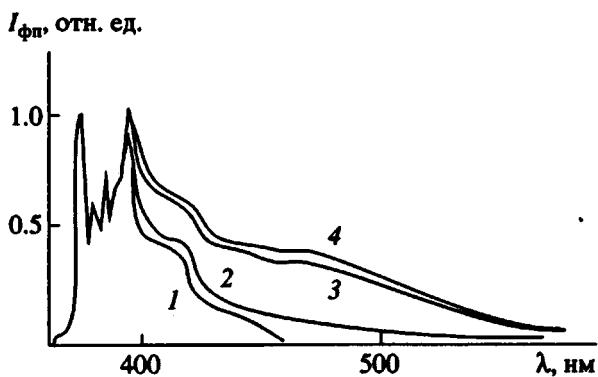


Рис. 3. Спектры флуоресценции образцов II (1), III (2), IV (3) и V (4) при возбуждении 335 нм.

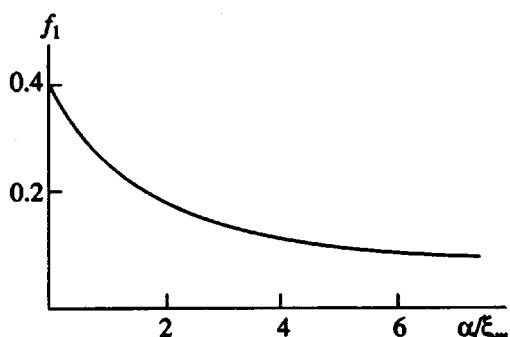


Рис. 4. Зависимость значений  $f_1$  от  $\alpha/\xi_m$ .

макромолекул. Однако эти различия могут быть незначительными и нивелируются погрешностью эксперимента.

Суть дальнейшего состоит в решении линей-

ных относительно  $f_1$  и  $f_2$ , уравнений типа

$$\begin{aligned} f_1(c_n - c_0) + f_2 \sqrt{(c_n - c_0)} = \\ = c_n / (2 + \alpha/\xi_m + K/R_n), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $K = \Phi_d/\Phi_m (\xi_d/\xi_m + \alpha/\xi_m)$  (индекс  $n$  относится к данным для различных образцов). Эти уравнения получены из соотношения (1) с подстановкой выражения (2) для концентрации димерных центров. Необходимым условием решения системы является тождественность параметров  $\Phi_d$  и  $\Phi_m$  для образцов различной концентрации. В литературе имеются противоречивые экспериментальные результаты и мнения относительно этого предположения. Наиболее ярким примером являются данные по зависимости  $R$  для ПС различной ММ. С увеличением длины цепи в растворах ПС [8] наблюдается заметный рост  $R$  в начальный период (до  $\lg M_n \approx 4$ ) после чего зависимость  $R$  от ММ имеет тенденцию к насыщению. Это было объяснено различиями квантовых выходов свечения концевых хромофорных групп и групп в середине цепи [9]. Данное предположение имеет основание, так как оно подтверждается экспериментами с низкомолекулярными аналогами ПС. В то же время в твердой фазе (пленки ПС различной ММ) значения  $R$  оказываются практически идентичными для образцов с  $M = 2.1 \times 10^3 - 5 \times 10^4$  в широком интервале температур [10]. Поэтому можно предположить, что для твердых сополимеров ВП-ММА квантовые выходы флуоресценции эксимеров и мономеров слабо зависят от концентрации люминесцирующей добавки.

Решение системы уравнений (3) принципиально возможно лишь с точностью до параметра  $\alpha/\xi_m$ , который является неизвестным и его определение, как уже отмечалось, представляет собой сложную задачу. Несмотря на это анализ концентрационной зависимости  $R$  полезен в других отношениях. В частности, можно рассчитать  $f_2/f_1$ . Заметим также, что запись уравнений (3) эквивалентна соотношению

$$\begin{aligned} 1/f_1 = A(2 + \alpha/\xi_m) = \\ = B(\Phi_d/\Phi_m)(\xi_d/\xi_m + \alpha/\xi_m), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $A$  и  $B$  — параметры, рассчитываемые из данных для различных образцов, поэтому возможно определение  $\Phi_d/\Phi_m$  и длины волны (если такая существует), на которой  $\xi_d/\xi_m = 2$ . При этом предполагается, что перенос энергии осуществляется в объемной фазе [11] и нет необходимости учитывать различия величин миграции энергии на топологически различные ЭОЦ (между соседними и удаленными участками полимера).

Зависимости  $R$  от концентрации люминофора в полимере при возбуждении на различных длинах волн представлены на рис. 2. Вычисления показывают, что для сополимеров  $f_2/f_1$  составляет 0.59 и  $\Phi_d/\Phi_m \approx 0.044$ , при этом условие  $\xi_d/\xi_m = 2$

выполняется на длине волны ~335 нм. Спектры флуоресценции образцов сополимера при возбуждении  $\lambda = 335$  нм показаны на рис. 3. С учетом поправки на отношение площадей под исправленными спектрами испускания мономеров и эксимеров отношение квантовых выходов оценивается близким к 0.16. Зависимость, показанная на рис. 4 однозначно устанавливает связь между  $f_1$  и  $\alpha/\xi_m$ .

Довольно неожиданным результатом вычислений является высокий вклад в концентрацию ассоциатов комплексов, образующихся при петлеобразовании цепей. При этом возможным источником ошибок могут быть погрешности в определении  $R$ : разброс в значении этого параметра в проведенной серии измерений составил в среднем 20% для каждого образца. В то же время наши расчеты можно согласовать с данными по зависимости интенсивности мономерного свечения сополимеров от концентрации люминесцентной добавки (рис. 5). Как видно, при малых концентрациях интенсивность мономерного свечения практически линейно возрастает. Однако необходимо отметить, что с момента начала образования блочных участков сополимеризованного люминофора эта интенсивность резко падает и слабо изменяется в дальнейшем. Как можно убедиться, соответствующие пары значений  $f_1$  и  $\alpha/\xi_m$ , удовлетворяющие зависимости на рис. 4, объясняют такое тушение мономерной компоненты в спектрах концентрированных образцов сополимера.

Точное определение  $\alpha/\xi_m$  было бы возможным при условии определения  $\xi_d/\xi_m$  на какой-либо иной длине волны, кроме  $\lambda = 335$  нм, что является нерешенной экспериментальной задачей. Однако возможно и обратное решение: по известному значению  $f_1$  можно определить  $\xi_d/\xi_m$  в интервале перекрытия спектров поглощения ассоциатов и мономера. К сожалению, нам неизвестны работы, в которых бы рассчитывались значения  $f_1$  для ПВП. Для ПС доля  $f_1$  ЭОЦ составляет ~0.1% [12], для поли-2-винилнафталина (в зависимости от тактичности полимера и температуры формования образцов) 0.5 - 3.3% [1]. В поли-4-винилдифениле эта доля равна ~10% [1]. Кроме того, имеются многочисленные экспериментальные данные для различных полимерных систем, содержащих антрацен. Они свидетельствуют об образовании димерных центров люминофора в концентрации 5% [13]. С учетом высокой температуры синтеза наших образцов (~115 - 120°C) мы полагаем, что  $f_1$  может составить 0.10 - 0.15. Это соответствует условию  $\alpha/\xi_m = 2 - 6$ , т.е. на каждый димерный центр в среднем переносится возбуждение от 1 - 3 изолированных люминофоров. Рассчитанные с учетом этого предположения значения  $\xi_d/\xi_m$  на некоторых длинах волн показаны на рис. 6.

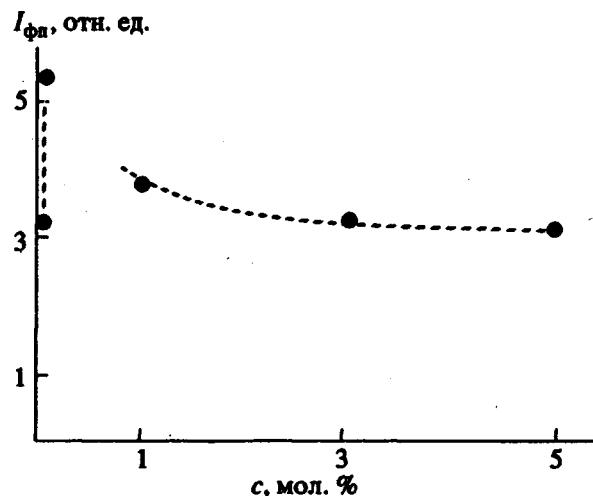


Рис. 5. Зависимость интенсивности флуоресценции сополимеров от концентрации люминофорных звеньев.  $\lambda_{возб} = 335$  нм,  $\lambda_{пер} = 373$  нм.

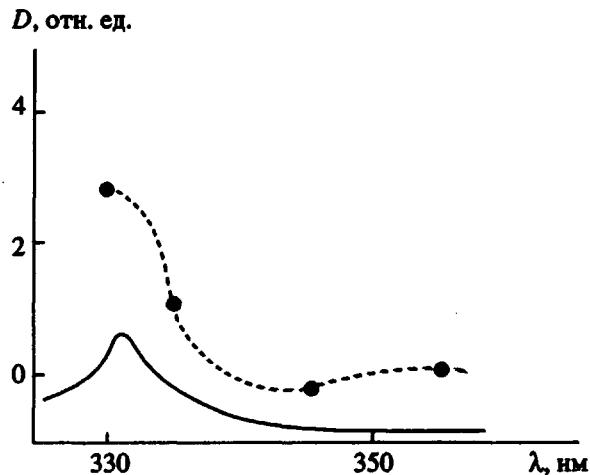


Рис. 6. Зависимость интенсивности поглощения от длины волны. Сплошной линией нанесен спектр поглощения тонкой пленки сополимера IV (эксимерно не флуоресцирует), полученной из раствора в дихлорэтане (~50 г/л); точки на штриховой линии соответствуют рассчитанным значениям  $D$ . При расчетах принималось  $f_1 = 0.15$ ;  $c_0 = 0.6$ ;  $c_1 = 1$ ;  $c_2 = 3$ ;  $c_3 = 5$  мол. %. Значения  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  составили соответственно 0.09, 0.38, 0.45 ( $\lambda_{возб} = 330$  нм); 0.07, 0.31, 0.37 ( $\lambda_{возб} = 335$  нм); 0.15, 0.55, 0.66 ( $\lambda_{возб} = 345$  нм); 0.31, 0.97, 1.10 ( $\lambda_{возб} = 355$  нм).

Заметим, что если  $f_1$  является безразмерным параметром и может быть характеристикой данного полимера, то  $f_2$  имеет размерность квадратного корня из концентрации и следовательно, численные значения этой величины определяются используемой системой единиц. Кроме того,  $f_2$  в условиях настоящего рассмотрения является также функцией ММ полимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиллем Д. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.
2. Барашков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1992.
3. Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Крайнов И.П., Сенчичин В.Г., Хацель О.А., Шершуков В.М. Органические материалы для люминесцентных солнечных концентраторов. М.: НИИТЭХим, 1992.
4. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Алексеев Н.Н., Муравьева Т.М., Сахно Т.В., Булгакова Л.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 3. С. 386.
5. Хацель О.А., Нурмухаметов Р.Н., Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Муравьева Т.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 62. № 10. С. 2639.
6. Perrin F. // C.R. Acad. Sci. Paris. 1924. V. 178. № 6. P. 1978.
7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
8. Ishii T., Handa T., Matsunaga S. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 40.
9. Mac Callum J.R. // Eur. Polym. J. 1980. V. 17. № 2. P. 209.
10. Franc C.W., Harrah L.A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 4. P. 1526.
11. Tao W.C., Franc C.W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 13. P. 3275.
12. Coulter D., Miskowski V., Gupta A. // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1990. V. 31. № 2. P. 372.
13. Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры. М.: Химия, 1987.

## The Concentration Dependence of Fluorescence of Poly(methyl Methacrylate) Modified with Pyrene

T. V. Sakhno, E. Ya. Elizarov, N. N. Barashkov,  
R. N. Nurmukhametov, and O. A. Khakhel'

*Khimprogress Chemical Research and Technology Association,  
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract** – The concentration dependence of the intensity of fluorescence of vinylpyrene–methyl methacrylate copolymers is studied. The model of photophysical processes causing excimer-type fluorescence is considered. The extinction coefficient of pyrene dimers at certain wavelengths within the absorption band of the molecule are calculated.