

УДК 541.64:535.37

ОСОБЕННОСТИ СТАТИЧЕСКОГО ТУШЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ БРОМИРОВАННЫХ АРЕНОВ В БЛОК-СОПОЛИМЕРЕ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ И ПОЛИСТИРОЛЕ¹

© 1996 г. А. Ф. Ефремкин, В. Б. Иванов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 30.01.95 г.

На основании анализа фосфоресценции бромированных ароматических углеводородов в ПС, СКД и блок-сополимере стирола и бутадиена установлено, что эти добавки концентрируются преимущественно в ПС-фазе блок-сополимера; коэффициенты распределения 9-бромфенантрена, 2-бромнафталина, 4,4'-дигромдифенила и 5-бромаценафтенов составляют 4.0, 1.3, 3.1 и 1.7 соответственно. Эффективность тушения фосфоресценции кислородом в ПС выше, чем в сополимере, а ее зависимость от концентраций описывается модифицированным уравнением Штерна-Фольмера, учитывающим неэквивалентность распределения частиц.

Люминесцентные зонды и метки широко используются для изучения структуры и молекулярной динамики полимеров и их смесей [1 - 3]. Как правило эти исследования основаны на анализе флуоресценции и связанных с ней явлений тушения синглетных возбужденных состояний и синглет-синглетного переноса энергии [3]. Фосфоресценцию и тушение триплетных состояний в полимерах для этих целей используют в существенно меньшей степени, несмотря на то что уже давно и хорошо известны некоторые преимущества соответствующих зондов и меток, обусловленные резким различием квантовых выходов фосфоресценции в жидкой и твердой фазе и возможностью в значительных пределах (вплоть до 10^9 раз) варьировать время жизни фосфоресценции путем подбора подходящей структуры зонда или метки. Эти преимущества позволяют в принципе применять такие соединения для анализа структуры микрогетерогенных полимеров и смесей полимеров, распределения в них низкомолекулярных добавок, а также для изучения процессов массопереноса, в частности диффузии кислорода, являющегося эффективным тушителем триплетных состояний. Хотя тушение фосфоресценции кислородом в полимерах изучено в ряде работ (работа [4] и цитированная в ней литература), до настоящего времени это явление не было использовано для анализа структуры и свойств микрогетерогенных блок-сополимеров. Результаты такого анализа могли бы способствовать, в част-

ности, пониманию процессов, протекающих при фотополимеризации мономеров в светочувствительных композициях на основе блок-сополимеров и при фотохимической модификации таких полимеров, поскольку эти процессы проводят с использованием триплетных фотоинициаторов [5].

Цель настоящей работы – изучить распределение бромсодержащих ароматических углеводородов и выявить особенности тушения триплетных состояний добавок кислородом в блок-сополимере бутадиена со стиролом. Выбор в качестве фосфоресцентных зондов молекул бромсодержащих ароматических углеводородов обусловлен высокими квантовыми выходами образования триплетных состояний и фосфоресценции для этих соединений, их фотохимической стабильностью и возможностью в широких пределах варьировать размеры зондов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехблочный бутадиен-стирольный термоэластопласт (ТЭП) марки ДСТ-30 опытного производства Воронежского филиала ВНИИСК с $M = 1.0 \times 10^5$ и с содержанием связанного стирола 30%, блочный ПС фирмы "Dow Chemical" с $M = 1.0 \times 10^5$, а также СКД с $M = 2.0 \times 10^5$ очищали трехкратным переосаждением этанолом из растворов в бензole или хлороформе. 9-Бромфенантрен (БФАН), 2-бромнафталин (БНАФ), 4,4'-дигромдифенил (ДБДФ) и 5-бромаценафтен (БРАН) перекристаллизовывали из смеси этанол-хлороформ. Пленки полимеров толщиной 60 - 100 мкм готовили путем медленного испарения растворителя из раствора полимера в хлоро-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4270) и Международного научного фонда (грант M9W000).

форме, нанесенного на целлофановую подложку, которую затем отслаивали водой. Необходимые добавки вводили в раствор полимера.

Спектры люминесценции регистрировали на флуориметре, состоящем из источника света (Нг-лампа ДРК-120 или Хе-лампа ДКСШ-150), монохроматора возбуждения SPM-2, кюветного отделения с термостатируемой кварцевой кюветой, монохроматора регистрации МС-80 и регистрирующей системы с ФЭУ-128 или ФЭУ-157 (ФЭУ – фотоэлектронный умножитель). Сигнал с ФЭУ усиливали и в цифровом виде вводили в ЭВМ типа IBM PC AT. Для изученных фосфоресцентных зондов использовали следующие значения длин волн возбуждения и регистрации фосфоресценции $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$, нм: 310/530 (БФАН), 313/520 (БНАФ), 300/500 (ДБДФ) и 320/540 (БРАН).

Конструкции использованных кюветы и кюветного отделения позволяли изменять и поддерживать давление воздуха в эксперименте в пределах 0.001 - 760 мм рт. ст. Пленочные образцы располагали под углом 45° к падающему световому лучу. Во всех случаях поглощением испускаемой пленочным образцом фосфоресценцией можно было пренебречь. При работе с ПС для установления равномерного распределения кислорода по толщине пленки образцы выдерживали при фиксированном давлении 12 - 15 мин. Абсолютное давление воздуха в режиме статического тушения измеряли при помощи предварительно откалиброванного манометра типа ИКД-6. Использовали свободные пленки, зажатые в металлические рамки, поэтому диффузия газа происходила с обеих сторон образца.

Спектры поглощения образцов в УФ-области регистрировали на спектрофотометре "Specord UV-VIS".

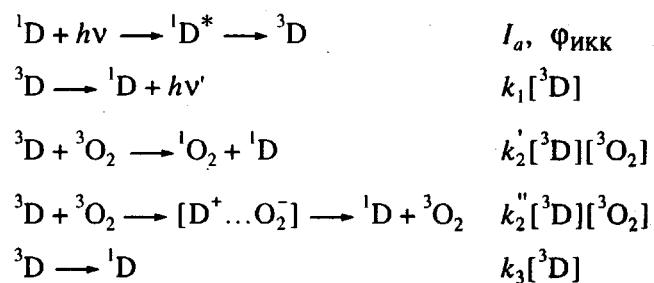
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интенсивность фосфоресценции бромированных ароматических углеводородов в полимерных пленках при комнатной температуре падает в ряду ПС > ДСТ > СКД, причем интенсивность фосфоресценции в ПС не менее чем на 2 порядка по величине превышает интенсивность фосфоресценции в СКД. Поэтому можно считать, что в ДСТ фосфоресцируют только те молекулы добавок, которые находятся в стеклообразной ПС-фазе этого полимера. Следовательно, по люминесцентным данным, полученным для гомополимеров и сополимера, можно рассчитать коэффициент распределения K изученных добавок между стеклообразной (полистирольной) и эластомерной (полидиеновой) фазой блок-сополимера

$$K = \frac{(1-\beta)(I_{DCS}/I_{PC})}{\beta(1-I_{DCS}/I_{PC})},$$

где β – объемная доля стеклообразной фазы в ДСТ, а I_{DCS}/I_{PC} – отношение интенсивностей люминесценции в ДСТ и ПС. Используя экспериментальные значения I_{DCS} и I_{PC} для БФАН, ДБДФ, БНАФ и БРАН получены $K = 4.0, 3.1, 1.3$ и 1.7 соответственно. Эти значения K близки по величине к значениям коэффициентов распределения нитроксильных радикалов в ДСТ-50, полученных методом ЭПР [6], и свидетельствуют о преимущественном концентрировании ароматических соединений в ПС-фазе.

Тушение триплетных возбужденных состояний молекул кислородом в растворах протекает в соответствии со следующей кинетической схемой [7]:



Здесь 1D , и ${}^1D^*$ и 3D – молекулы ароматического соединения в основном, синглетном возбужденном и триплетном состоянии. 3O_2 и 1O_2 – молекулы кислорода в основном триплетном и первом синглетном состоянии, $[D^+ \dots O_2^-]$ – состояние с переносом заряда, в котором осуществляется тушение возбужденных состояний кислородом без образования молекул синглетного кислорода, Фикк – квантовый выход интеркомбинационной конверсии (выход триплетных состояний), k_i – константы скорости соответствующих реакций с участием триплетных состояний углеводородов.

В соответствии с данной кинетической схемой тушение фосфоресценции в присутствии кислорода описывается уравнением Штерна–Фольмера

$$\Phi_0/\Phi_q = I_0/I_q = 1 + [k_2/(k_1 + k_3)]c \quad (1)$$

или

$$\Phi_0/\Phi_q = I_0/I_q = 1 + k_2\tau c, \quad (2)$$

где Φ_0 , I_0 , I_q и Φ_q – квантовые выходы и интенсивности фосфоресценции в отсутствие и в присутствии кислорода, $k_2 = k_2' + k_2''$, c – концентрация кислорода, τ – время жизни молекулы ${}^3D^*$ (время затухания фосфоресценции) в отсутствие молекул O_2 .

Из приведенных на рис. 1 и 2 данных видно, что тушение фосфоресценции БФАН в ПС и в ДСТ-30 достаточно хорошо описывается уравнением (2) во всем изученном диапазоне концентраций кислорода, в то время как для ДБДФ наблюдаются заметные отклонения от линейной зависи-

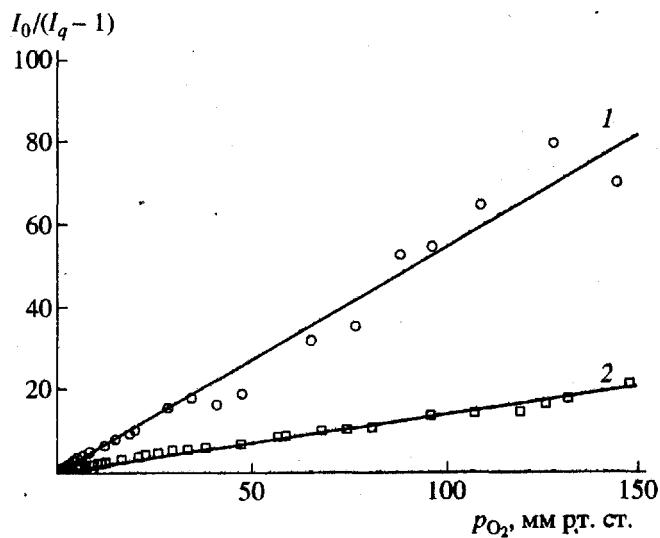


Рис. 1. Зависимости интенсивности фосфоресценции БФАН в пленках ПС (1) и ДСТ-30 (2) от давления кислорода. Прямые линии – теоретические зависимости вида $y = ax$, полученные методом наименьших квадратов с коэффициентами $a = 0.53$ и 0.13 для прямых 1 и 2 соответственно. Толщина пленок 80 мкм, температура 15°C, концентрация зонда 0.01 моль/л, длина волны возбуждения фосфоресценции 310 нм, анализа 530 нм.

симости. Еще одно отличие в тушении БФАН и ДБДФ кислородом состоит в том, что для БФАН характерна существенно большая эффективность тушения в ПС, чем в ДСТ (рис. 1), а для ДБДФ тушение кислородом осуществляется в ПС и ДСТ почти одинаково (рис. 2). Эти особенности тушения можно объяснить, учитывая особенности структуры изученных веществ и полимеров. В полимерных матрицах молекулы ароматических соединений находятся в неэквивалентных условиях, следовательно, не все из них могут реагировать с высокой вероятностью с молекулами синглетного кислорода [8]; их триплетные состояния при невысоких давлениях кислорода тушатся лишь частично [9]. Можно полагать поэтому, что у довольно большой плоской молекулы БФАН сильно отличается степень иммобилизации в ПС и ПС-доменах ДСТ-30. При нахождении БФАН в дефектах структуры полимера большого размера, проницаемых для кислорода, эффективность тушения зонда становится слабо зависимой от давления тушителя (рис. 1). Молекула ДБДФ имеет существенно меньшие размеры и способна менять свою конформацию, “встраиваясь” в не большие по размерам дефекты структуры полимера, обладающие различной проницаемостью для кислорода. Отклонения от зависимости Штерна–Формера для тушения ДБДФ (рис. 2) можно объяснить проявлением кинетической неэквивалентности частиц ДБДФ.

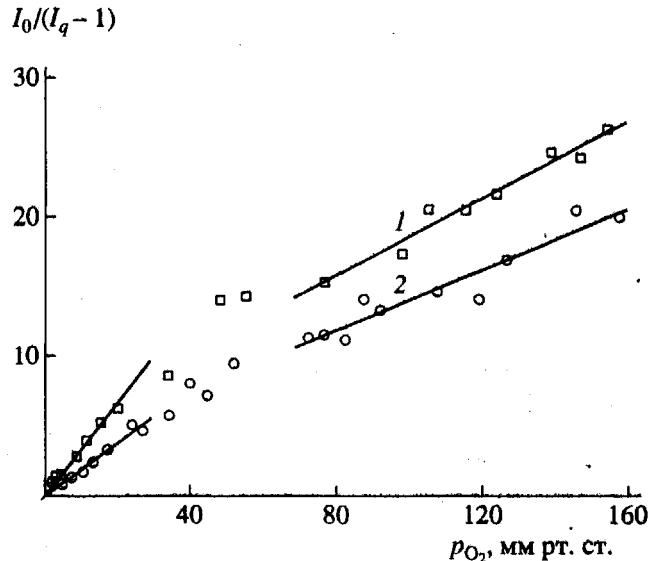


Рис. 2. Зависимость интенсивности фосфоресценции ДБДФ от давления кислорода в пленках ПС (1) и ДСТ-30 (2). Длина волны возбуждения фосфоресценции 300 нм, анализа 500 нм, толщина пленок 80 мкм, температура 15°C, концентрация зонда 0.01 моль/л.

Для количественного описания тушения фосфоресценции с учетом кинетической неэквивалентности можно использовать достаточно простую модель, в которой величина параметра $k_2\tau = \alpha(u)$ меняется в пределах от α_{\min} до α_{\max} и является функцией параметра u , характеризующего вероятность обнаружения фосфоресцирующей частицы с определенным значением параметра α в заданном диапазоне $\alpha(u)$. При этом модифицированное уравнение Штерна–Фольмера имеет вид

$$\Phi_q = \Phi_0 \int_0^1 \frac{du}{1 + \alpha(u)c} \quad (3)$$

В общем случае вид функции u неизвестен, однако для описания экспериментальных данных можно использовать любую физически обоснованную модель, например одну из наиболее простых моделей линейного распределения (рис. 3). В соответствии с этой моделью для молекул ДБДФ, которые характеризуются параметром $\alpha(u)$ в области $\alpha_{\min} < \alpha(u) < \alpha_{\max}$ выполняется соотношение

$$\alpha(u) = (\alpha_{\max} - \alpha_{\min})u + \alpha_{\min}$$

Интегрируя при этих условиях уравнение (3), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_0}{\Phi_q} &= \\ &= \frac{(\alpha_{\max} - \alpha_{\min})c}{\ln\{(1 + \alpha_{\min}) + (\alpha_{\max} - \alpha_{\min})c\} - \ln(1 + \alpha_{\min})} \end{aligned} \quad (4)$$

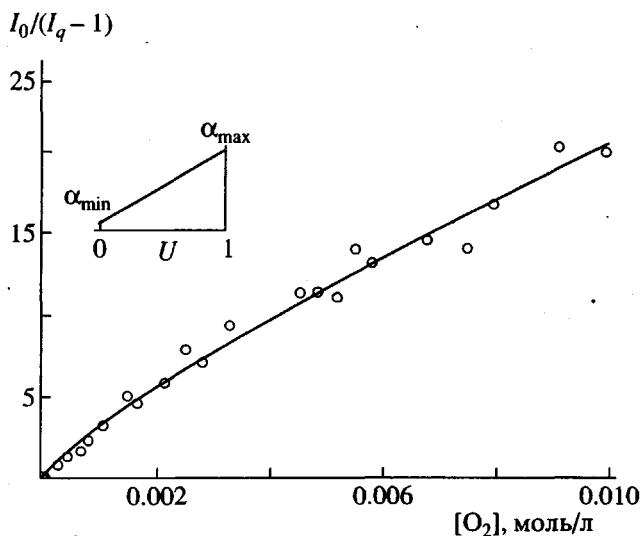


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных данных (точки) для тушения фосфоресценции ДБДФ в ДСТ-30 (рис. 2) с расчетной кривой, полученной по уравнению (4) при значениях параметров $\alpha_{\min} = 0.079$; $\alpha_{\max} = 9433 \text{ л/моль}$.

На рис. 3 показано, что численный расчет по уравнению (4) позволяет с удовлетворительной точностью описать экспериментальные данные по тушению фосфоресценции ДБДФ в ПС. В этой системе значения параметров составляют $\alpha_{\min} = 0.079$, $\alpha_{\max} = 9433 \text{ л/моль}$. Полученные экспериментальные данные не позволяют однозначно установить, связано ли существование распределения по α с наличием распределения по k_2 или распределения по τ . Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о неэкспоненциальном характере затухания фосфоресценции ряда соединений в полимерных матрицах [10, 11], что обусловлено, по-видимому, распределением по τ , которое в свою очередь связано с наличием распределения по k_3 . Имеется и целый ряд данных, свидетельствующих о существовании в полимерах распределения по коэффициентам диффузии кислорода [12] и по константам скорости взаимодействия с макрорадикалами и другими активными частицами [13]. Поэтому для понимания физической природы распределения по эффективности тушения триплетных состояний в конкретных системах необходимы дополнительные данные, и в первую очередь анализ изменения τ .

Таким образом, анализ тушения фосфоресценции позволяет установить характер распределения добавок в микрогетерогенных блок-сополимерах и особенности их иммобилизации в стеклообразной полимерной матрице. Фосфоресцентные зонды перспективны также при изучении процессов массопереноса и химических реакций в микронеоднородных гомо- и блок-сополимерах, в частности при анализе процессов с участием кислорода. Поскольку при комнатной

температуре коэффициент диффузии кислорода во многих стеклообразных полимерах составляет по порядку величины $1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, а время жизни фосфоресценции τ часто используемых зондов около 0.001 с, можно оценить средний радиус диффузационного смещения O_2 за время τ или, что то же самое, размер полимерной области, контролируемой возбужденной молекулой зонда при контактном тушении кислородом: $r = \sqrt{6D\tau} = \sqrt{6 \times 1 \times 10^{-7} \times 0.001} \sim 2.4 \times 10^{-5} \text{ см}$. В отличие от реагирующих с кислородом химических зондов фосфоресцентные зонды дают непосредственную информацию о начальной структуре полимеров. В сравнении с тушением флуоресценции добавок кислородом воздуха [14] использование фосфоресцентных зондов имеет ряд существенных преимуществ, связанных со значительно большей эффективностью тушения и возможностью использования намного меньших концентраций зондов и тушителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zlatkevich L. // Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research / Ed. by Zlatkevich L. New York: Marcel Dekker, 1989. P. 135.
2. Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science. NATO Advanced Study Institutes Series C / Ed. by Winnik M.A. 1989. V. 182.
3. Morawetz H. // Collect. Czech. chem. Commun. 1993. V. 58. № 10. P. 2266.
4. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.
5. Ефремкин А.Ф., Иванов В.Б., Романюк А.П., Шибанов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1995.
6. Efremkin A.F., Ivanov V.B., Shlyapintokh V.Ya. // Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 9. P. 759.
7. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977.
8. Анисимов В.М., Карпухин О.Н., Матчуки А.М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 4. С. 828.
9. Дарманян А.П., Матвеев М.Ю. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 11. С. 1488.
10. Oster G., Geacintov N., Khan A.V. // Nature. 1962. V. 196. № 4859. P. 1089.
11. Unterleitner F.C., Hormats E.T. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 8. P. 2516.
12. Кузина С.И., Михайлов А.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 1395.
13. Михайлов А.И., Кузина С.И., Луковников А.Ф., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 383.
14. Лашков Г.И., Кавтрев А.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1692.

**Special Features of the Oxygen Quenching
of Phosphorescence of Brominated Arenes
in Polystyrene and Butadiene–Styrene Block Copolymers**

A. F. Efremkin and V. B. Ivanov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—Study of the phosphorescence of brominated aromatic hydrocarbons in polystyrene, synthetic diene rubber, and butadiene–styrene block-copolymer showed that the additives were concentrated predominantly in the PS phase of the block-copolymer. The distribution constants are 4.0, 1.3, 3.1, and 1.7 for 9-bromophenanthrene, 2-bromonaphthalene, 4,4'-dibromodiphenyl, and 5-bromoacenaphthene, respectively. The efficiency of phosphorescence quenching by oxygen is higher in PS than in the block copolymer. The concentration dependence of the quenching efficiency can be described by a modified Stern–Volmer equation that takes into account the unequivalence of the particle distribution.