

УДК 541.64:535.37:536.7

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТОК ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ¹

© 2000 г. С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов, Л. М. Богданова, Б. А. Розенберг

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 25.10.99 г.
Принята в печать 30.12.99 г.

Показано, что метод люминесцентных меток адекватно отражает процессы выделения и структурной перестройки микродисперсной фазы, индуцированные полимеризацией эпоксидной композиции. Обнаружено, что спектр флуоресценции конформационно жесткой молекулы-метки (антрацена) претерпевает значительные, но обратимые изменения в процессе отверждения композиции при 70°C.

ВВЕДЕНИЕ

Метод люминесцентных меток широко применяется для исследования свойств различных микрогетерогенных систем [1], полимерных матриц [2] и биополимеров [3] и основывается на том, что спектрально-люминесцентные характеристики молекулы-зонда зависят от их микроокружения, поэтому кинетика изменения люминесценции может отражать кинетику физико-химических превращений среды. Например, хорошо известно, что флуоресценция специально подобранных добавок может изменяться при изменении pH микровязкости, полярности и других факторов [1].

Исследование процесса фазового разделения, индуцированного реакцией отверждения композиций, содержащих низкомолекулярный олигомерный компонент, представляется как фундаментальный, так и прикладной интерес [4]. Кинетика процесса может быть исследована различными методами [4–7]. В данной работе для этой цели применяется метод люминесцентных меток. Одной из основных характеристик полимеризующейся системы, которая изменяется в ходе процесса, является вязкость, однако исследуемая система не позволяет использовать люминесцентные метки, реагирующие на изменение вязкости, так как вязкость исходной неотверженной олигомерной компози-

ции (10^2 – 10^3 сΠ) уже является предельной для их применения [8].

Ранее [7] было установлено, что в процессе фазового разделения таких композиций происходит существенное перераспределение фотоактивных добавок между твердой матрицей и микродисперсной олигомерной фазой, причем, как правило, добавка концентрируется в жидкой фазе. Поэтому можно попытаться использовать различные эффекты влияния локальной концентрации молекул зонда на их люминесцентные свойства. Например, вместо одной люминесцентной метки в исходную систему вводится два типа молекул: донор и акцептор. При наличии диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором вероятность безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения по индуктивно-резонансному механизму определяется формулой Ферстера [9]

$$\omega(R) = \frac{1}{\tau_D} \frac{R_F^6}{R^6} \quad (1)$$

Здесь R_F – радиус Ферстера, который выражается следующим образом:

$$R_F^6 = \frac{8.8 \times 10^{-25} \chi^2 \Phi_D}{n^4} \int_0^\infty F_D(v) \epsilon_A(v) \frac{dv}{v^4}, \quad (2)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 358-96).

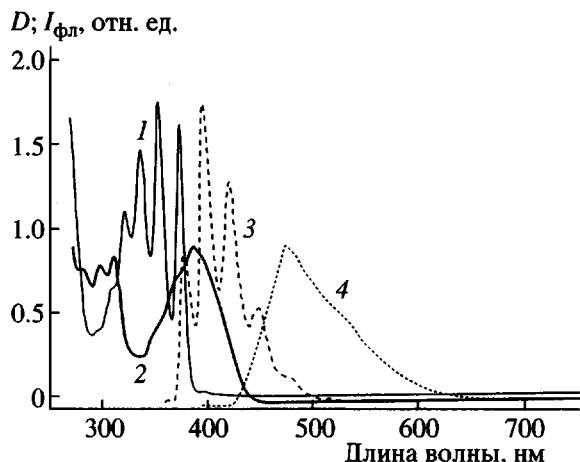


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) АНТ (1, 3) и АНЕ (2, 4) в этаноле при 298 К.

τ_D – время жизни флуоресценции донора, ϕ_D – квантовый выход флуоресценции донора, n – показатель преломления среды, v – волновое число, χ^2 – ориентационный фактор, равный 2/3 для случайного распределения молекул донора и акцептора.

Таким образом, скорость передачи энергии зависит от расстояния R между молекулой донора и молекулой акцептора и интеграла перекрывания спектров люминесценции донора $F_D(v)$ и поглощения акцептора $\varepsilon_A(v)$. Если в результате фазового разделения имеет место эффект концентрирования (хотя бы акцептора), то будет уменьшаться среднестатистическое расстояние донор–акцептор, и, следовательно, будет увеличиваться вероятность передачи энергии возбуждения с донора на акцептор. Возможны следующие варианты: если донор является люминофором, а акцептор – тушителем люминесценции, то в процессе фазового разделения будет уменьшаться интенсивность люминесценции донора, а если донор является сенсибилизатором люминесценции, а акцептор – люминофором, то при возбуждении донора в процессе фазового разделения может наблюдаться увеличение интенсивности люминесценции акцептора.

Выделение микродисперсной олигомерной фазы в процессе отверждения эпоксидных полимерных систем приводит к существенному изменению оптических характеристик полимерных пленок, что также должно оказывать влияние на люминесцентные свойства системы в целом.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы исследовать, как изменяются люминесцентные характеристики эпоксидных полимерных систем, в которые введены молекулы люминофоров, при

фазообразовании, происходящем в процессе отверждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходная композиция представляла собой смесь эпоксидной смолы – диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА), отвердителя – диметилбензиламина (ДМБА) 3 мас. % от ДГЭБА и низкомолекулярного олигомерного компонента – полипропиленгликоль-бис-(толуилендиуретанэтиленакрилата) (ПБУА) 1–5 мас. % от ДГЭБА, в которую вводили донорно-акцепторную пару люминофоров. В качестве такой пары были выбраны донор – антрацен (АНТ), $(2.8\text{--}3.1) \times 10^{-3}$ моль/л, и акцептор – транс-1-(1-нафтил)-2-(9-антрил)этап (АНЭ), 1×10^{-3} моль/л. На рис. 1 приведены спектры поглощения и люминесценции этих молекул в этаноле. Примерно троекратное превышение концентрации донора над концентрацией акцептора обеспечивало преимущественное возбуждение донора при соответствующем выборе спектрального состава возбуждающего света. Радиус Ферстера, т.е. расстояние, на котором вероятность передачи возбуждения равна вероятности излучения донора, вычисленный по формуле (2), для пары АНТ–АНЭ равен 4.9 нм. Концентрация акцептора АНЭ выбиралась такой, чтобы в результате концентрирования в процессе фазового разделения (в предположении, что АНЭ преимущественно локализуется в жидкой дисперсной фазе) среднее расстояние донор–акцептор не превышало радиуса Ферстера.

Образцы для измерений при комнатной температуре готовили следующим образом: навески АНТ и АНЭ тщательно растворяли в ДГЭБА, добавляли необходимое количество ПБУА и к приготовленной прозрачной смеси добавляли ДМБА. Смесь дегазировали в вакууме и заливали между нагретыми до температуры отверждения стеклами, обработанными для предотвращения адгезии 5%-ным раствором диметилдихлорсилана в толуоле. Толщина слоя определялась толщиной прокладки между стеклами. Далее образцы в специальных пресс-формах помещали в термошкаф и отверждали в течение 7 ч при 70°C, а затем 5 ч при 150°C. Кинетику изменения интенсивности флуоресценции исследовали на образцах, охлажденных до комнатной температуры. При этом реакция практически прекращается. Для измерения кинетических кривых изменения флуоресценции и поглощения полимерных пленок непосредственно в процессе их отверждения при повышенной температуре были специально изготовлены термостатированные ячейки, позволяющие регистрировать спектры люминесценции и поглощения в области температур до 100°C. Спектры флуоресценции ре-

гистрировали на спектрофлуориметре "Элюмин", спектры поглощения – на спектрофотометре "Specord M-40", светорассеяние – на приборе ТОП-1 при длине волны 546 нм и угле наблюдения 90°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а показаны спектры флуоресценции образцов эпоксидных пленок, полученных в результате полного отверждения смесей различного состава. Видно, что в спектрах люминесценции пленок, содержащих одновременно АНТ и АНЭ (спектры 5 и 6), присутствуют полосы люминесценции как донора, так и акцептора. При этом для образцов, не содержащих добавки ПБУА, вклад в суммарный спектр люминесценции (спектр 5) донора (АНТ) и акцептора (АНЭ) является аддитивным, что объясняется отсутствием эффективного переноса энергии электронного возбуждения. При наличии добавки ПБУА (т.е. в условиях фазового разделения) относительная доля свечения АНЭ возрастает (спектр 6). Это указывает на то, что в процессе фазового разделения увеличивается эффективность переноса энергии электронного возбуждения с донора на акцептор за счет концентрирования люминофоров в мелкодисперсной фазе ПБУА.

Однако обращает на себя внимание тот факт, что наличие фазы ПБУА приводит к значительному абсолютному увеличению интенсивности флуоресценции образцов. В данном случае это наиболее ярко проявляется для образцов, содержащих АНЭ (рис. 2а, спектры 3, 4). Можно предположить, что наблюдаемое увеличение интенсивности люминесценции связано с эффектом рассеяния возбуждающего света микродисперсной фазой ПБУА.

На рис. 2б приведены спектры поглощения этих же образцов. Видно, что при наличии фазы ПБУА происходит значительное повышение оптической плотности пленки, что обусловлено увеличением светорассеяния, которое способствует эффективному росту длины оптического пути возбуждающего света. Так как исходная оптическая плотность, обусловленная поглощением самого люминофора, не превышает величины 0.2, светорассеяние может приводить к значительному дополнительному увеличению количества поглощаемого света и, тем самым – к усилению флуоресценции. Аналогичное повышение интенсивности флуоресценции при фазовом разделении наблюдалось и для образцов с добавкой АНТ.

Таким образом, хотя эффективность переноса энергии электронного возбуждения с донора на

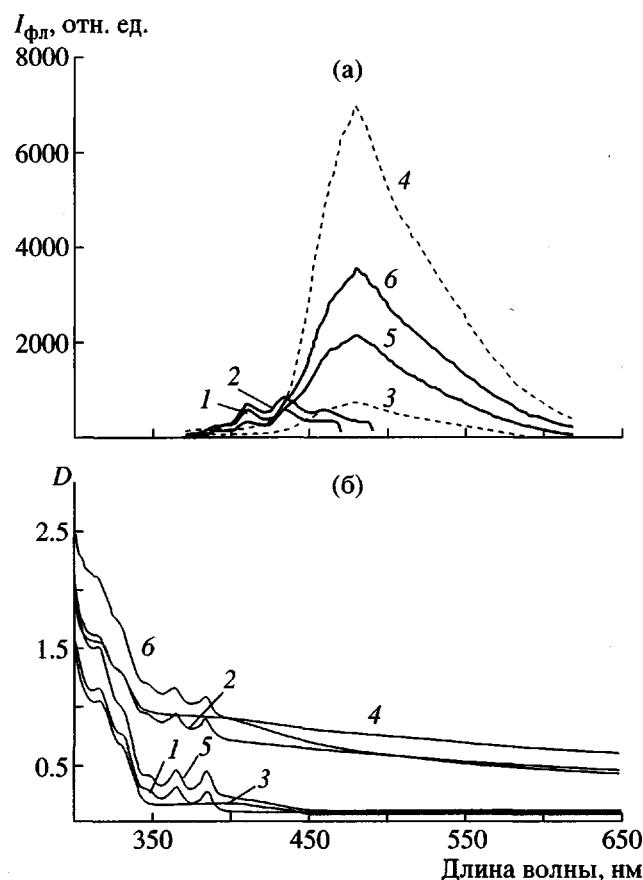


Рис. 2. Спектры флуоресценции (а) и поглощения (б) отверждаемых эпоксидных пленок ДГЭБА + 3% ДМБА с различными добавками: 1 – АНТ (2.8×10^{-3} моль/л) без ПБУА, 2 – АНТ (3.02×10^{-3} моль/л) + 3.07% ПБУА, 3 – АНЭ (1.03×10^{-3} моль/л) без ПБУА, 4 – АНЭ (1.04×10^{-3} моль/л) + 3.7% ПБУА, 5 – АНТ (3.1×10^{-3} моль/л) + АНЭ (1.0×10^{-3} моль/л) без ПБУА, 6 – АНТ (0.9×10^{-3} моль/л) + АНЭ (2.8×10^{-3} моль/л) + 3.3% ПБУА.

акцептор в процессе фазового разделения действительно возрастает, относительная величина этого эффекта мала по сравнению с общим повышением интенсивности флуоресценции полимерной пленки за счет увеличения эффективной длины оптического пути возбуждающего света в сильно рассеивающей среде при образовании мелкодисперсной фазы ПБУА.

Альтернативное объяснение наблюдаемого роста интенсивности люминесценции может быть связано с увеличением квантового выхода флуоресценции молекулы-добавки, при переходе композиции из жидкого состояния в твердое при ее полимеризации. Такое явление хорошо известно для конформационно нежестких молекул, которые в растворе имеют небольшой квантовый

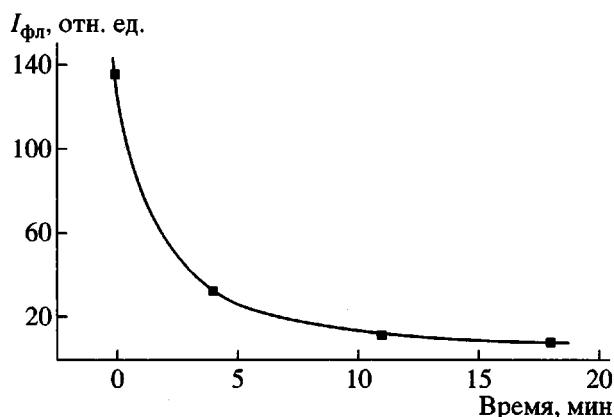


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции пленки, содержащей АНЭ и пероксид дикумила, от времени отверждения олигомерной фазы при 130°C.

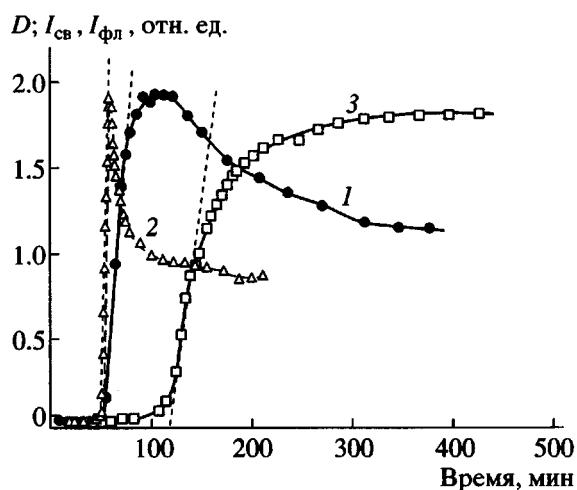


Рис. 4. Кинетика изменения интегральной интенсивности флуоресценции (1), светорассеяния на угол 90° (2) и поглощения на длине волны 550 нм (3) для слоев состава ДГЭБА + 3% ДМБА + 3.4% ПБУА + АНТ (3×10^{-3} моль/л) в процессе их отверждения и фазового разделения при 70°C.

выход люминесценции, а в твердой фазе их квантовый выход резко возрастает. АНЭ как раз является такой нежесткой молекулой, но изменение квантового выхода люминесценции АНТ при увеличении вязкости матрицы незначительно, поскольку эта молекула конформационно жесткая. Учитывая, что образующаяся в результате фазового разделения микродисперсная фаза олигомера ПБУА остается в жидком состоянии, можно было ожидать дополнительного увеличения интенсивности флуоресценции за счет ее отверждения. Для этой цели в композицию состава ДГЭБА + 3.17% ДМБА + 3% ПБУА + АНЭ ($1.15 \times$

$\times 10^{-3}$ моль/л) было дополнительно введено 0.36% пероксида дикумила, который является инициатором термической полимеризации для ПБУА при температуре выше 130°.

На рис. 3 представлена кинетика изменения интенсивности люминесценции образцов приведенного выше состава, предварительно отверженных в течение 5 ч при 70°C, с разным последующим временем выдерживания при 130°C для полимеризации ПБУА. Однако вместо ожидаемого роста наблюдается значительное уменьшение (на 2–3 порядка) интенсивности люминесценции. Было установлено, что это падение связано с реакцией пероксида дикумила с АНЭ, приводящей к образованию нелюминесцирующего продукта. Так, при термической обработке в течение нескольких часов при 130°C композиции ДГЭБА + АНЭ (2.8×10^{-3} моль/л) + 0.45% пероксида дикумила также уменьшалась интенсивность люминесценции на те же 2–3 порядка. Итак, проведенный эксперимент по отверждению фазы ПБУА не привел к ожидаемому дополнительному увеличению интенсивности люминесценции, но косвенно подтвердил сделанный ранее вывод о концентрировании люминесцентной добавки в жидкой фазе ПБУА при фазовом разделении.

Кроме описанных выше экспериментов были проведены исследования кинетики изменения поглощения, люминесценции и светорассеяния на угол 90° для композиций ДГЭБА + 3% ДМБА + 3.4% ПБУА + АНТ (3×10^{-3} моль/л) непосредственно в процессе их полимеризации при температуре отверждения (70°C) с использованием специальных высокотемпературных ячеек.

На рис. 4 представлены полученные экспериментальные данные, которые показывают, что изменение интенсивности флуоресценции композиции происходит практически симбатично с изменением светорассеяния системы, в то время как форма кривой изменения светопоглощения во времени другая. Сложный характер кинетических кривых изменения флуоресценции и светорассеяния показывает, что при отверждении происходят различные процессы, связанные с выделением низкомолекулярной фазы ПБУА и изменением ее структуры. На начальном этапе наблюдается значительный рост интенсивности флуоресценции и светорассеяния, обусловленный выделением и накоплением фазы ПБУА в микродисперсном состоянии. Последующее уменьшение интенсивности, по-видимому, связано с укрупнением выделившихся частиц фазы ПБУА за счет их агрегации, слияния и уменьшения количества рассеивающих центров. При охлаждении образца от 70 до 20°C

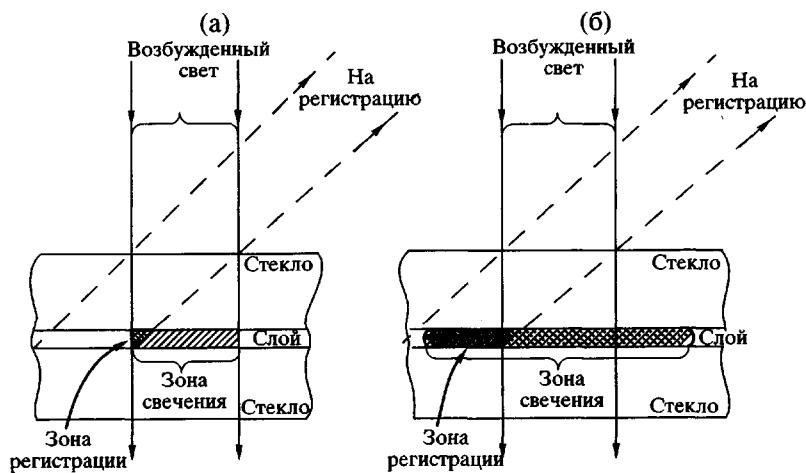


Рис. 5. Схематическое объяснение симбатного поведения кинетики люминесценции слоя и светорассеяния на угол 90° . а – исходный слой, б – слой после выделения фазы.

вновь наблюдается заметный рост интенсивности флуоресценции и светорассеяния, обусловленный новым увеличением числа рассеивающих центров, что может происходить, с одной стороны, за счет дополнительного выделения мелкодисперской фазы, остававшейся в системе в растворенном состоянии при высокой температуре, с другой стороны, за счет частичного разрушения ранее образовавшихся крупных агрегатов.

Симбатное поведение кинетики флуоресценции и светорассеяния имеет вполне непротиворечивое объяснение. Измерительная ячейка предназначена для записи спектров люминесценции с пленочных образцов, и ее конструкция такова, что сигнал люминесценции снимается непосредственно с поверхности пленки. При переходе к измерению кинетики отверждения при 70°C исследуемая смесь располагалась между двумя стеклами, а толщина слоя задавалась калиброванными прокладками. Таким образом, сам исследуемый слой оказывался смещенным от плоскости измерения сигнала на толщину стеклянной подложки. Поэтому сигнал люминесценции снимается только с части свящающегося пятна (рис. 5а). По мере протекания полимеризации эпоксидного компонента и выделения низкомолекулярной фазы расеяние слоя возрастает и за счет рассеяния возбуждающего света и света, излучаемого люминесцентной добавкой, происходит расширение свящающегося пятна, что приводит к увеличению области, с которой снимается сигнал люминесценции (рис. 5б). Так как толщина слоя составляет 90 мкм, а толщина стеклянной подложки 1.2 мм, фактически расширение свящающейся области происходит за счет рассеяния света на угол, близкий 90° .

В действительности сигнал люминесценции должен увеличиваться и за счет рассеяния возбуждающего излучения и реального увеличения длины оптического пути, и за счет обратного рассеяния излученного света. Однако рост интенсивности сигнала флуоресценции вследствие роста геометрических размеров области свечения за счет увеличения светорассеяния в направлении, перпендикулярном направлению падения возбуждающего пучка света, является преобладающим. Поэтому становится понятным симбатное поведение кинетики, регистрируемой по люминесцентным измерениям, и кинетики, получаемой по данным светорассеяния на нефелометре.

Для характеристики фазообразования используют понятие точки помутнения, которая определяется как время, соответствующее началу фазообразования, и находится как точка пересечения касательной к кривой роста светорассеяния на ее начальном этапе с осью абсцисс (рис. 4). В исследованном случае эта величина составляет около 50 мин для кинетики изменения флуоресценции и светорассеяния и 110 мин для кинетики изменения поглощения. Таким образом, оптическая плотность, по-видимому, менее чувствительна к фазообразованию и структурным перестройкам выпавшей фазы. Полученный результат позволяет заключить, что метод люминесцентной метки адекватно отражает изменения, происходящие в слое в процессе полимеризации и выделения фазы, а более высокая чувствительность метода делает его использование для исследования этих процессов не менее перспективным, чем широко применяемого метода светорассеяния.

Следует отметить, что в процессе отверждения полимерной системы не только изменяется

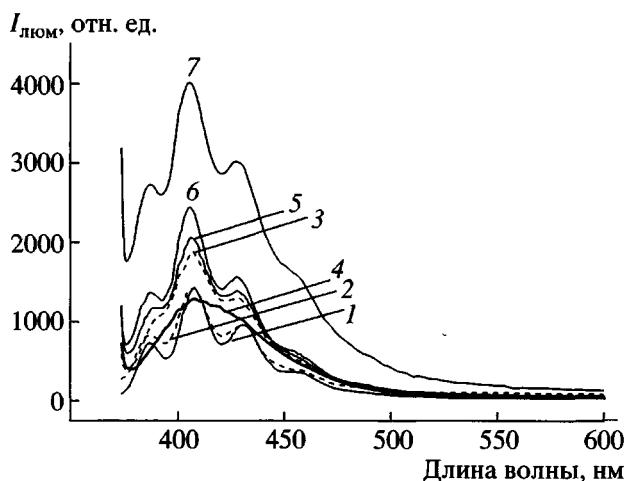


Рис. 6. Изменение формы спектра флуоресценции АНТ при полимеризации слоя состава ДГЭБА + 3% ДМБА + 3.4% ПБУА + АНТ (3×10^{-3} моль/л) в процессе его отверждения при 70°C (1–4) и при охлаждении отверженного слоя до комнатной температуры (5, 6). Время 0 (1), 13 (2), 108 (3), 380 (4), 10 (5), 60 (6) и 2040 мин (7). Длина возбуждения 363 нм.

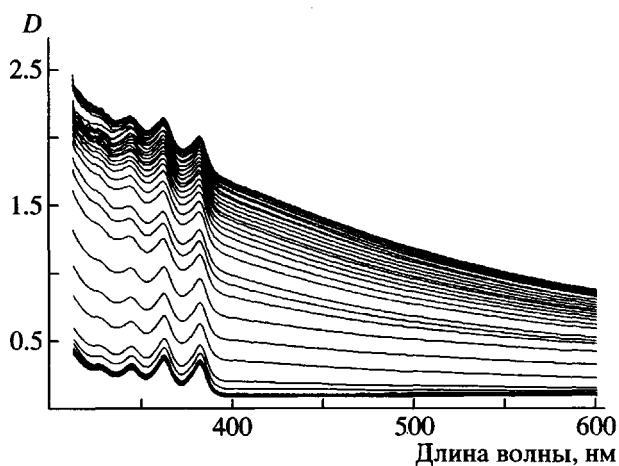


Рис. 7. Спектры поглощения слоя состава ДГЭБА + 3% ДМБА + 3.4% ПБУА + АНТ (3×10^{-3} моль/л) в процессе его отверждения при 70°C в интервале времени 0–425 мин.

интенсивность флуоресценции АНТ, используемого в качестве люминесцентной метки, но также значительно меняется форма его спектра флуоресценции (рис. 6). По мере протекания полимеризации при 70°C характерная структура спектра сглаживается, образуя практически одну бесструктурную полосу. После охлаждения отверженного образца первоначальная форма спектра полностью восстанавливается, а при последующем нагревании данного образца вновь наблюда-

ются упомянутые изменения. Иными словами, изменения спектра флуоресценции носят обратимый характер, при этом в спектре поглощения слоя никаких заметных изменений, связанных с колебательной структурой, не происходит (за исключением появления светорассеяния, которое просто накладывается на исходный спектр поглощения (рис. 7)). Такое поведение спектров флуоресценции и поглощения можно было бы объяснить перераспределением люминесцентной метки между полимерной фазой и фазой ПБУА, которое происходит в процессе отверждения слоев при 70°C . В результате такого перераспределения метка концентрируется в выделяющейся фазе ПБУА, а с повышением концентрации становится все более вероятной эксимерная флуоресценция. При этом интенсивность собственной флуоресценции АНТ будет уменьшаться и “смешиваться” с эксимерной, образуя в конечном состоянии одну практически бесструктурную полосу эксимерного свечения.

При охлаждении отверженного образца внутри фазы ПБУА возникает пересыщение по АНТ, и он выпадает в виде твердой фазы, резко уменьшая концентрацию растворенного АНТ и вновь создавая условия для наблюдения мономерной флуоресценции. Такое объяснение изменения спектра флуоресценции АНТ могло бы быть вполне разумным, однако известно, что положение полосы эксимерной флуоресценции АНТ (а также и его фотодимера), хотя и зависит от конкретных условий эксперимента, но в любом случае, находится в значительно более длинноволновой области спектра [10], чем наблюдается в нашем случае. Возможно, этот эффект связан с протеканием обратимых фотохимических реакций АНТ с компонентами окружающей среды при повышенной температуре и под действием света. Реакции такого типа для АНТ вполне возможны [11]. Но в настоящий момент приходится констатировать, что наблюдаемый в исследуемой системе эффект изменения формы спектра флуоресценции АНТ, имеющий место в условиях реагирующей среды, изменяющейся молекулярной подвижности и выделения новой фазы не имеет окончательного объяснения и требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что метод люминесцентных меток адекватно отражает процесс выделения структурной перестройки микродисперсной фазы. Этот метод может быть применен в двух вариантах. В первом варианте в полимерную композицию вводят два типа молекул – донор и акцептор; в результате их

концентрирования в выделяющейся фазе повышается эффективность переноса энергии с донора на акцептор и растет интенсивность свечения акцептора. Во втором варианте в систему вводится люминофор, и в результате увеличения светоотражения слоя за счет выделения микродисперсной фазы значительно возрастает интенсивность флуоресценции полимерной пленки. Специально выбранная геометрия возбуждения и регистрации люминесценции позволяет судить о характере перераспределения микродисперсной фазы в процессе полимеризации.

Таким образом, метод люминесцентных меток позволяет регистрировать кинетику фазового разделения, индуцированного реакцией отверждения, и благодаря высокой чувствительности может применяться для исследования таких процессов наряду с традиционными методами светоотражения.

Обнаружено, что спектр флуоресценции конформационно жесткой молекулы АНТ претерпевает значительные изменения в процессе отверждения полимера при 70°C: колебательная структура полос спектра постепенно исчезает и образуется одна практически бесструктурная полоса. После охлаждения отверженного слоя до комнатной температуры формы спектра флуоресценции полностью восстанавливаются до исходной и при дальнейших

изменениях температуры изменения спектра носят обратимый характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
2. Гиллем Д. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.
3. Векшин Н.Л. Фотоника биологических структур. Пущино, 1988.
4. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P. // *Adv. Polym. Sci.* 1997. V. 128. P. 95.
5. Крисюк Б.Э., Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1958.
6. Тарасов В.П., Хитрин А.К., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1607.
7. Разумов В.Ф., Веретенников А.В., Карпова Т.П., Богданова Л.М., Гурьева Л.Л., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 748.
8. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: МГУ, 1989.
9. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978.
10. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.
11. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971. Т. 1.

Luminescent Labels for the Study of Phase Formation in Cured Epoxy Polymer Systems

S. B. Brichkin, V. F. Razumov, L. M. Bogdanova, and B. A. Rozenberg

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The behavior of luminescent labels adequately reflects processes of the finely dispersed phase separation and transformation induced by the epoxy polymerization. It is established that the fluorescence spectrum of a conformationally rigid label (anthracene) exhibits considerable but reversible changes in the course of a labeled composition curing at 70°C.