

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

С.Г. Карицкая¹, Я.Д. Карицкий²

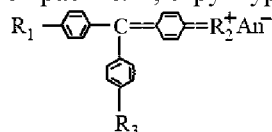
Исследовано влияние температуры и изменения структуры полимерной матрицы на флуоресценцию примесных центров свечения. Полученные данные открывают перспективы применения трифенилметановых красителей в качестве датчиков, позволяющих анализировать физические состояния полимеров. Проведено компьютерное моделирование процессов структурирования полимерных матриц. Результаты расчетов методами MM+ и ZINDO/S подтверждают механизм появления гистерезиса как изменение геометрии окружения центров свечения.

Ключевые слова: температурный гистерезис люминесценции, трифенилметановые красители, структурные модификации полимера.

Исследованию влияния температуры на оптические характеристики различных соединений посвящено значительное количество работ (см., например, обзоры в [1–5]). Однако благодаря широким перспективам применения оптических методов детектирования температуры интерес к данной теме не угасает. В частности, к числу перспективных датчиков температуры относятся сенсоры, принцип работы которых основан на температурном тушении люминесценции.

В результате предварительных исследований в поиске оптических чувствительных элементов на основе органических соединений было обнаружено, что у ряда трифенилметановых красителей, не люминесцирующих в жидких растворах, при внедрении их в полимерную матрицу появляется люминесценция, интенсивность которой зависит от температуры. При этом интенсивность свечения изменяется в несколько раз при изменении температуры на несколько десятков градусов в области температур 20–100 °С. Это обстоятельство представляет интерес для целей детектирования полей температур, поскольку именно этот интервал температур характерен для значительного числа аэрогидродинамических задач. В этой связи было предпринято исследование влияния температуры на интенсивность люминесценции ряда трифенилметановых красителей в полимерной матрице и выяснение механизма этого влияния.

Известно, что трифенилметановые красители, структурная формула которых имеет вид



не люминесцируют в жидкости из-за потери электронного возбуждения молекулы в результате относительного термодиффузионного движения бензольных колец, связанных гибкой цепью -C- [1] (где R₁, R₂, R₃ – заместители, An⁻ – анион).

Было обнаружено, что при внедрении молекул этих красителей в твердую матрицу полиметакриловой кислоты появляется люминесценция [6]. Как показали наши исследования, описанные ниже, люминесценция трифенилметановых красителей появляется при внедрении их молекул и в матрицы других полимеров, которые образуют истинные растворы красителей, как например, поливиниловый спирт, полиметилметакрилат и поливинилбутираль (ПВБ).

ПВБ относится к аморфным полимерам, термодинамическое состояние которых меняется в относительно небольшом интервале температур. Уже при 60–80 °С он переходит из стеклообразного в высокоэластичное состояние, а при температуре выше 100 °С – в вязкотекучее. Известно

¹ Карицкая Светлана Геннадьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной математики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, филиал в г. Первоуральске.

E-mail: sv.karitskaya@rambler.ru

² Карицкий Ярослав Дмитриевич – студент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Краткие сообщения

[7], что свойства аморфных полимеров сильно зависят от их предыстории: термической, механической, предыстории растворения в растворителях разного термодинамического качества и т.п. Связано это с тем, что аморфное состояние является неравновесным, и в пределах его могут быть зафиксированы различные структурные формы, обладающие разными свойствами. Нами было предположено, что в такой среде, подобной ПВБ, температура будет влиять на люминесценцию трифенилметановых красителей из-за изменения структуры и подвижности звеньев и цепей полимера, так как это будет приводить к изменению подвижности колец молекулы красителя и к перераспределению вероятностей безызлучательного и излучательного процессов дезактивации энергии ее электронного возбуждения.

Экспериментально спектральные характеристики трифенилметановых красителей, таких как кристаллический фиолетовый (КФ), бромфеноловый синий, бромфеноловый красный, метиловый фиолетовый, внедренных в ПВБ, изучались на стандартных установках для снятия спектров поглощения (SPEKOL-220) и люминесценции (высокочувствительный спектрофлуориметр, построенный по стандартной схеме). Результаты исследований для кристаллического фиолетового (КФ) приведены на рис. 1.

При исследовании красителей трифенилметанового ряда, внедренных в полимерную матрицу ПВБ, была обнаружена температурная зависимость их спектральных свойств. А именно:

- появление температурного гистерезиса интенсивности люминесценции красителя в пределах одного цикла (нагрев полимерных образцов от 20 °С до 100 °С с последующим охлаждением их до комнатной температуры). Значение интенсивности флуоресценции красителя при температуре 20 °С после прохождения одного цикла уменьшалась на 12 % (рис. 2), т.е. наблюдался температурный гистерезис;
- исчезновение люминесценции красителей при температуре 100 °С и выше.

Известно, что интенсивность люминесценции красителя чувствительна к стерическому фактору, то есть расположению молекул окружения относительно молекул красителя. Вследствие того, что при последующих циклах «нагрев-охлаждение» молекулы звеньев полимерной цепи не возвращаются в исходное положение, в каждом цикле геометрия окружения молекул красителя меняется. Это приводит к тому, что к концу каждого цикла значение интенсивности люминесценции в данной температурной точке отличается от предыдущего (наблюдается температурный гистерезис).

Учитывая, что температурное тушение люминесценции обусловлено, прежде всего, увеличивающейся с ростом температуры структурной неоднородностью полимерной среды, нами целенаправленно изменялась структура полимера.

Нами были применены различные методы структурной модификации ПВБ, позволяющие перевести полимер, находящийся при комнатной температуре, из стеклообразного состояния в высокоэластичное, характеризующееся температурной стойкостью. Структурные модификации ПВБ производились путем введения различных добавок, термической обработки и отжига. Можно ожидать, что при облучении молекул красителя, находящихся в такой матрице, будут наблюдаться стабильные значения интенсивности люминесценции для каждого фиксированного значения температуры в ходе неоднократного нагрева и охлаждения пленки.

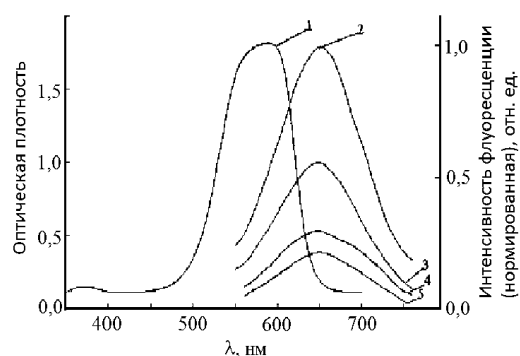


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2–5) красителя кристаллического фиолетового (концентрация молекул красителя $C = 10^{-2}$ моль/л) в пластифицированной пленке поливинилбутирала. Спектральные линии 2–5 соответствуют температурам пленки 20 °С, 40 °С, 60 °С и 70 °С. Толщина пленки ≈ 8 мкм

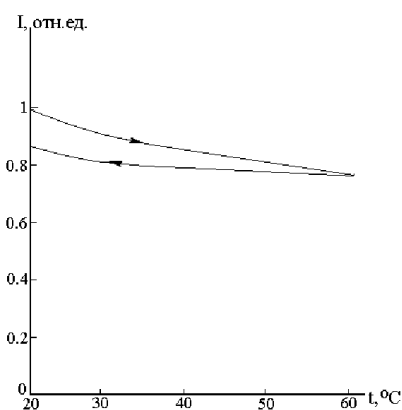


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции красителя кристаллического фиолетового на длине волны максимума излучения в пленке поливинилбутирала от температуры пленки в течение одного цикла «20 °С → 60 °С → 20 °С»

В качестве добавок использовались различные стабилизаторы, наполнители, поверхностно-активные вещества и пластификатор.

Стабилизаторы – низкомолекулярные органические и неорганические соединения, которые замедляют процессы старения полимеров, протекающие в них под влиянием повышенных температур, разного вида облучения, механических напряжений как в присутствии кислорода, так и в вакууме [8]. В зависимости от назначения добавок их содержание в полимерном материале колеблется от долей процента (стабилизаторы) до десятков процентов (наполнители).

Введение в полимерную матрицу различных наполнителей, содержание которых достигало десятков процентов относительно массы полимера, не привело к исчезновению температурного гистерезиса. При введении в образец различных стабилизаторов в количестве 0,1; 0,3; 0,5; 1 % от объема раствора полимера с красителем заметных изменений в наблюдениях температурного гистерезиса также не обнаружено. При этом для различного процентного содержания добавок получены практически одинаковые результаты. Введение же в образцы в качестве поверхностно-активного вещества стеариновой кислоты увеличило гистерезис (с 12 до 20 %). При этом наблюдалось одновременное уширение спектров люминесценции.

Как уже было сказано выше, на структуру полимера влияет также введение пластификатора. Введением пластифицирующих добавок достигается пластичность полимерного материала, эластичность, увеличивается его температурная стойкость. При этом по мере увеличения содержания пластификатора температура стеклования закономерно снижается. Как показали исследования, при добавлении в образцы пластификатора дигексиладипината температурный гистерезис, наблюдавшийся в не пластифицированных образцах, имеет значение не более 1–2 % либо не обнаруживается. Но спустя некоторое время (2–3 суток) гистерезис появляется вновь. Это может быть связано с миграцией пластификатора к поверхности полимера ввиду его относительно большого процентного содержания (38 %), то есть концентрация пластификатора превышает равновесный предел совместимости с полимерной матрицей.

Известно, что дополнительное структурирование ПВБ может вызвать также нагревание. То есть образование пространственной сетки путем возникновения мостиковой химической связи между атомами углерода соседних мономерных звеньев полимерной цепи возможно и без введения специальных добавок, а под действием кислорода из воздуха. В связи с этим целенаправленное изменение структуры аморфного поливинилбутирала проводилось также с помощью термической обработки и отжига.

Термическая обработка не пластифицированных образцов проводилась следующим образом: жидкий полимер с внедренными в него молекулами красителя (до напыления его на подложку) нагревался до 40÷70 °С. Наилучшим результатом среди пленок, приготовленных таким способом, обладал образец, подвергшийся термической обработке при температуре 65 °С. Температурный гистерезис интенсивности флуоресценции красителя кристаллического фиолетового в этом случае составлял 2÷3 %. Для остальных образцов температурный гистерезис был равен 8÷10 % для пленок, обработанных при 40 °С, и 5÷6 % для пленок, подвергавшихся термической обработке при температуре 70 °С.

При отжиге образца (нагревание пленки без добавления других веществ в течение 30 минут до 60 °С и охлаждение естественным путем в течение 60 минут до комнатной температуры) температурный гистерезис не обнаруживается. Однако по истечении 10÷12 часов, то есть времени объемной релаксации полимера в исходное состояние, гистерезис флуоресценции красителя появляется вновь.

Поскольку при изменении температуры цепи полимера частично изменяют свое расположение относительно молекул красителя, внедренных в полимерную матрицу, и именно это, на наш взгляд, обуславливает появление гистерезиса, можно, задавая различное расположение молекулы красителя КФ относительно цепочки поливинилбутирала, посчитать его спектр флуоресценции для различных модификаций и сравнить интенсивности длин волн разрешенных переходов. На основании этого предположения нами было проведено компьютерное моделирование процессов структурирования матриц ПВБ под действием кислорода из воздуха, полученных при отжиге пленки или термической обработке жидкого полимера.

Размеры цепи поливинилбутирала, состоящей из 6 мономеров, гораздо больше, чем размер одной молекулы красителя кристаллического фиолетового, поэтому спектроскопический эффект, рассчитанный теоретически, связанный с изменением интенсивности люминесценции красителя,

Краткие сообщения

должен проявляться при различном расположении красителя относительно даже одной цепи полимера.

На рис. 3 приведено различное расположение молекулы красителя относительно одной цепочки, моделирующей полимер. Расстояние от молекулы КФ до полимера составляло 3–4 Å, но не более 5 Å.

Расчет длин волн спектральных линий КФ при оптимизации геометрии системы краситель-полимер производился методом молекулярной механики Мм+, а затем полуэмпирическим методом ZINDO/S. В расчете проявляется одна линия, лежащая в интервале 400–600 нм, которую можно соотнести и сопоставить с экспериментальным спектром. Результаты даже таких простых расчетов позволяют подтвердить механизм появления гистерезиса как изменение геометрии окружения для красителя. Действительно, для второй и третьей модификаций (рис. 3 б, в) интенсивность линии спектра 0–0-перехода ($\lambda = 569$ нм), полученной в расчете, различна.

Подробный спектр поглощения кристаллического фиолетового, как совокупность частот переходов S_0-S_1 на различные колебательные уровни возбужденного состояния S_1 , не рассчитан, поэтому неизвестно, какой колебательный уровень состояния S_1 связан с максимумом полосы поглощения. Однако в расчете проявляется всего одна линия, которую можно соотнести и сопоставить с экспериментальным спектром.

По-видимому, при моделировании полимера в виде нескольких цепочек поливинилбутирала качественная картина не изменится.

Поскольку поиск отжига пленок должен приводить к устойчивым структурным модификациям полимерных цепей относительно молекул красителя, то гистерезис должен исчезать (молекула полимера не изменит своего положения относительно молекулы красителя при повышении температуры пленок от 20 до 90 °С), что и наблюдается в эксперименте.

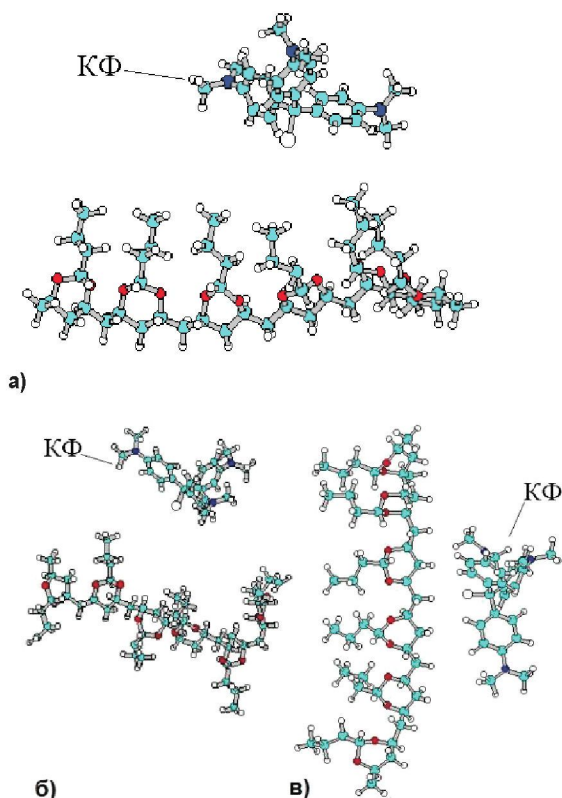


Рис. 3. Различные модификации расположения молекулы красителя кристаллического фиолетового относительно цепочки полимера

Литература

1. Паркер, С. Фотолюминесценция растворов / С. Паркер. – М.: Мир, 1972. – 510 с.
2. Головина, А.П. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ / А.П. Головина, Л.В. Левшин. – М.: Химия, 1978. – 246 с.
3. Волоконно-оптические датчики / Т. Окоси, К. Окамото, М. Оцу и др.; под ред. Т. Окоси; пер. с япон. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
4. Развитие методов и средств измерения температуры / М.А. Ураксеев, Р.Г. Фаррахов, М.Г. Киреев, Д.А. Дмитриев // История науки и техники. – 2007. – Т. 6. – С. 131–133.
5. Ларин, Ю.Т. Полимерные оптические волокна / Ю.Т. Ларин, В.А. Нестерко // ИНФОРМОСТ «Радиоэлектроника и Телекоммуникации»_22. URL: <http://www.rit.informost.ru/rit/4-2002/28.pdf> (дата обращения: 01.03.2013)
6. Кричевский, Г.Е. Фотохимическое превращение красителей и светостабилизация окрашенных материалов / Г.Е. Кричевский. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
7. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
8. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.

FLUORESCENT IMPURITY CENTERS FOR MONITORING THE PHYSICAL STATE OF POLYMERS AND A COMPUTER SIMULATION OF PROCESSES OF STRUCTURING OF THE POLYMER MATRICES

S.G. Karitskaya¹, Ya.D. Karitskiy²

The temperature influence and the structure changes of polymer matrix on fluorescence of impurity luminescence centers were investigated. The obtained data broadens the perspectives of using triphenylmethane dye as a detector that helps to analyse physical conditions of polymers. Computer simulation of polymer matrices structuring process was carried out. The results of the calculations by the methods of MM+ and ZINDO/S prove the mechanism of appearance of hysteresis as a change of environmenting geometry of luminescent centers.

Keywords: thermal hysteresis of the luminescence, triphenylmethane dyes, structural modification of the polymer.

References

1. Parker C.A. Photoluminescence of Solutions. Elsevier Publishing Company. Amsterdam-London-New York, 1968. 544 p.
2. Golovina A.P., Levshin L.V. *Khimicheskii lyuminescentnyy analiz neorganicheskikh veshchestv* (Chemical luminescent analysis of non-organic substances). Moscow: Khimiya, 1978. 246 p. (in Russ.).
3. Okosi T., Okamoto K., Otsu M., Nisikhara Kh., Kyuma K., Khatate K. *Volokonno-opticheskie datchiki* (Fiberoptic detectors). Leningrad: Energoatomizdat, 1990. 256 p.
4. Urakseev M.A., Farrakhov R.G., Kireev M.G., Dmitriev D.A. *Istoriya nauki i tekhniki*. 2007. Vol. 6. pp. 131–133. (in Russ.).
5. Larin Yu.T., Nesterko V.A. Polimernye opticheskie volokna (Polymeric optical fibers). *INFORMOST «Radio-elektronika i Telekommunikatsii»_22*. [URL: <http://www.rit.informost.ru/rit/4-2002/28.pdf> (accessed 01.03.2013)].
6. Krichevskiy G.E. *Fotokhimicheskoe prevrashchenie krasiteley i svetostabilizatsiya okrashennykh materialov* (Photochemical transformation of dyes and light stabilization of dyed materials). M.: Khimiya, 1986. 248 p.
7. Tager A.A. Fiziko-khimiya polimerov (Physics and chemistry of polymers). Moscow: Khimiya, 1978. 544 p. (in Russ.).
8. Tarutina L.I., Pozdnyakova F.O. *Spektral'nyy analiz polimerov* (Spectral analysis of polymers). Leningrad: Khimiya, 1986. 248 p. (in Russ.).

Поступила в редакцию 24 февраля 2013 г.

¹ Karitskaya Svetlana Gennadievna is Cand. Sc. (Engineering), Associate Professor, Department of Applied Mathematics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, University Branch in the town of Pervouralsk.

E-mail: sv.karitskaya@rambler.ru

² Karitskiy Yaroslav Dmitrievich is Student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin.