

УДК 543.42

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ ПИРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В ГЛИЦЕРИНЕ

© 2003 Ромашко Т.П.*^{*}, Хахель О.А.

Исследованы спектры поглощения, флуоресценции, возбуждения флуоресценции, синхронного сканирования флуоресценции сополимеров 1-винилпирена с метилметакрилатом и твердых растворов пирена в полиметилметакрилате, полученных блочной полимеризацией в массе. Эксперименты проведены с композициями в виде супензий полимерной стружки исходных образцов в глицерине. Обнаружены проявления агрегации пирена по изменениям в области поглощения его мономерной формы. Установлено влияние методов получения и дополнительной обработки полимерных образцов на характер агрегации в них пиреновых ядер.

Введение

Оптические свойства винилароматических полимеров во многом определяются агрегацией ароматических радикалов, присоединенных к полимерной цепочке. Например, в спектре флуоресценции полистирола доминирует полоса испускания эксимеров (димеров) бензольных радикалов такого типа. Возникновение этих образований влияет и на абсорбционные характеристики полимеров. Изучение последних является актуальным ввиду практического использования винилароматических полимерных сред в качестве оптически прозрачных матриц различного назначения. И если причинами ухудшения прозрачности таких систем под воздействием эксплуатационных факторов (γ -луч, лазерное облучение, термообработка и пр.) удалено должное внимание [1], то роль агрегации ароматических фрагментов, ковалентно связанных с макромолекулами, в этом отношении выяснена недостаточно.

В данной работе проведены сравнительные исследования спектральных проявлений агрегации ароматических ядер в сополимерах винилпирена с метилметакрилатом и в твердых растворах пирена в полиметилметакрилате, полученных блочной полимеризацией в массе. При этом использовались композиции в виде супензий полимерной стружки исходных образцов в глицерине, что позволило снизить влияние на результаты измерений высокой концентрации хромофора в объемных образцах.

Экспериментальная часть

Синтез полиметилметакрилата (PMMA) проводился полимеризацией в массе в двухстадийном температурном режиме: при 50°C в течении 24 ч с последующей дополнительной полимеризацией при 115°C. Хромофорные добавки (пирен (Py) или 1-винилпирен (VPy)) вводились в образцы полимеризуемого метилметакрилата (MMA) до начала реакции. В качестве инициатора использовался азоизобутиронитрил (0,06 моль%). Содержание хромофорных добавок в образцах обоих типов составляло от 0,05 до 5,0 моль%. Полученные полимеры представляли собой прозрачные пластины толщиной 1 мм.

После полимеризации образцы истирались и полученную полимерную стружку (\approx 10-20 μm) диспергировали в глицерине или растворяли в хлороформе. Растворители спектрального качества использовались без дополнительной очистки. Количество полимера в глицерине определялось из требования, чтобы в эксперименте оптическая плотность супензии составляла 0,5-1,5 в исследуемом спектральном диапазоне. Полимерные пленки (толщина \approx 10 μm) получены при комнатной температуре свободным испарением растворов полимеров в хлороформе на кварцевой подложке.

* romashko_t@mail.ru

Полтавское отделение Академии наук технологической кибернетики Украины, 36014 Полтава, ул. Ковальская, 3, Украина

Спектральные измерения были выполнены на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО) (поглощение) и спектрометре СЛД-2 (ЛОМО) (флуоресценция) при комнатной температуре. Для измерений спектров поглощения жидкости помещались в квадратные (1 см) кварцевые кюветы; для измерений спектров флуоресценции – использовались тонкие (1 мм) кварцевые кюветы типа «лопатка». Флуоресценция регистрировалась при фронтальном возбуждении, спектры поглощения – относительно воздуха.

Результаты и их обсуждения

Распространенной технологией получения оптически прозрачных полимеров является блочная полимеризация в массе [1]. Однако, непосредственные исследования спектров поглощения и флуоресценции объемных образцов проблематичны. Спектры поглощения можно записать лишь в пределах окон прозрачности полимерных композиций в силу высокой оптической плотности в области поглощения их ароматических ядер. При этом спектры флуоресценции оказываются значительно искаженными за счет реабсорбции. Нам удалось обойти эти трудности, проводя измерения супензий полимерной пыли в глицерине. На рис.1 показаны спектры флуоресценции подобных супензий исследуемых сополимеров в сравнении со спектрами исходных сополимерных пластин. РММА не растворим в глицерине, следовательно, спектры супензий соответствуют оптическим характеристикам исходных полимерных образцов.

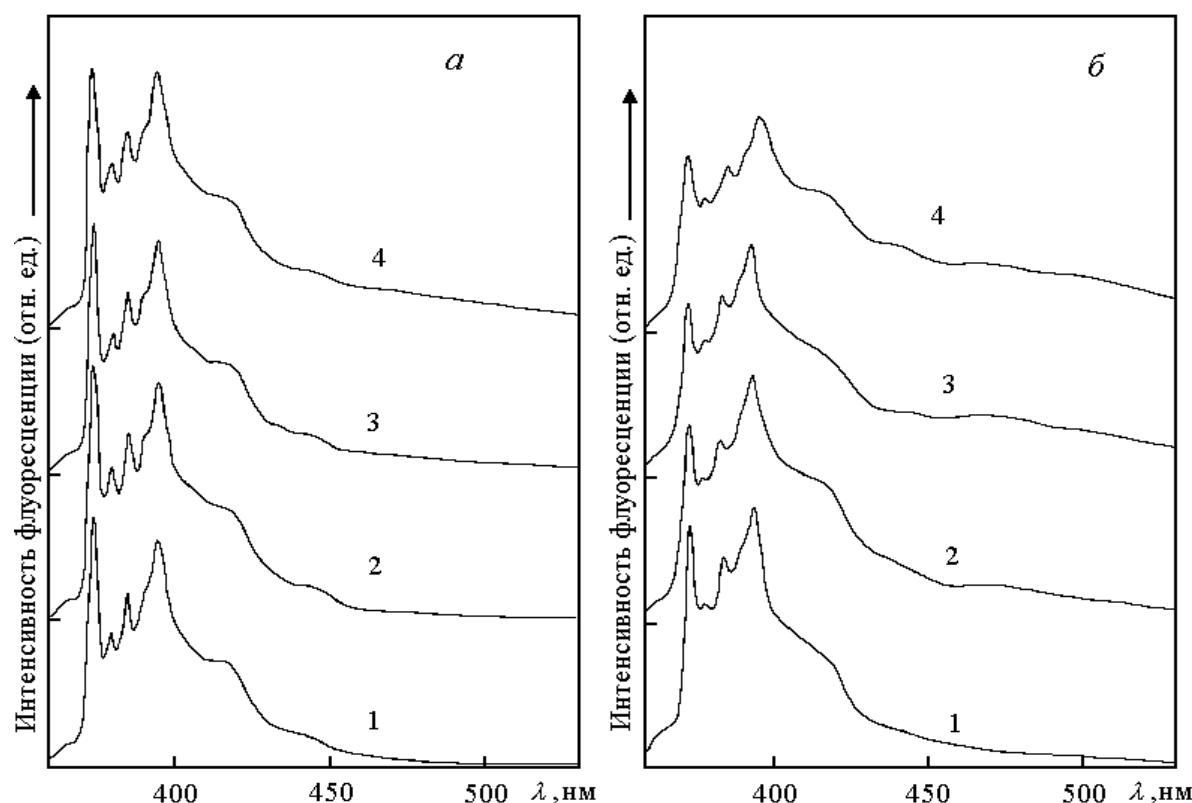


Рис.1. Спектры флуоресценции супензий полимерной стружки в глицерине (а) и исходных сополимеров (б) состава: 1 – 0,1% VPy-99,9% MMA; 2 – 1% VPy-99% MMA; 3 – 3% VPy-97% MMA; 4 – 5% VPy-95% MMA. Возбуждение 337 нм.

Как видно из рис.1, спектр флуоресценции уже наименее концентрированного твердого образца несколько искажен реабсорбицией в его коротковолновой части. С увеличением концентрации данный эффект усиливается. В то же время, спектры флуоресценции супензий практически не изменяют своей формы для всех образцов в исследуемом диапазоне концентраций. Флуоресценция сополимеров представлена двумя компонентами: коротковолновой структурной полосой мономерного Py и длинноволновой диффузной полосой его эксимеров. Относительная интенсивность последней возрастает с увеличением концентрации пиреновых ядер. Определенная концентрационная зависимость проявляется и в

спектрах поглощения супензий, которые представлены на рис.2. Следует отметить, что спектры 1-4 (рис.2) характеризуют поглощение полимерных стекол, полученных именно полимеризацией в массе, со всеми присущими им особенностями морфологического строения и агрегации ароматических ядер. В известных нам работах (см., например, ссылки [2,3]) заключения о фотофизических свойствах твердых полимеров делались на основании исследований тонких пленок из перерасторванного полимера. Между тем, такого рода воздействие может радикально влиять на характер и степень агрегации ароматических ядер, что наглядно демонстрирует пример спектра 6 на рис.2.

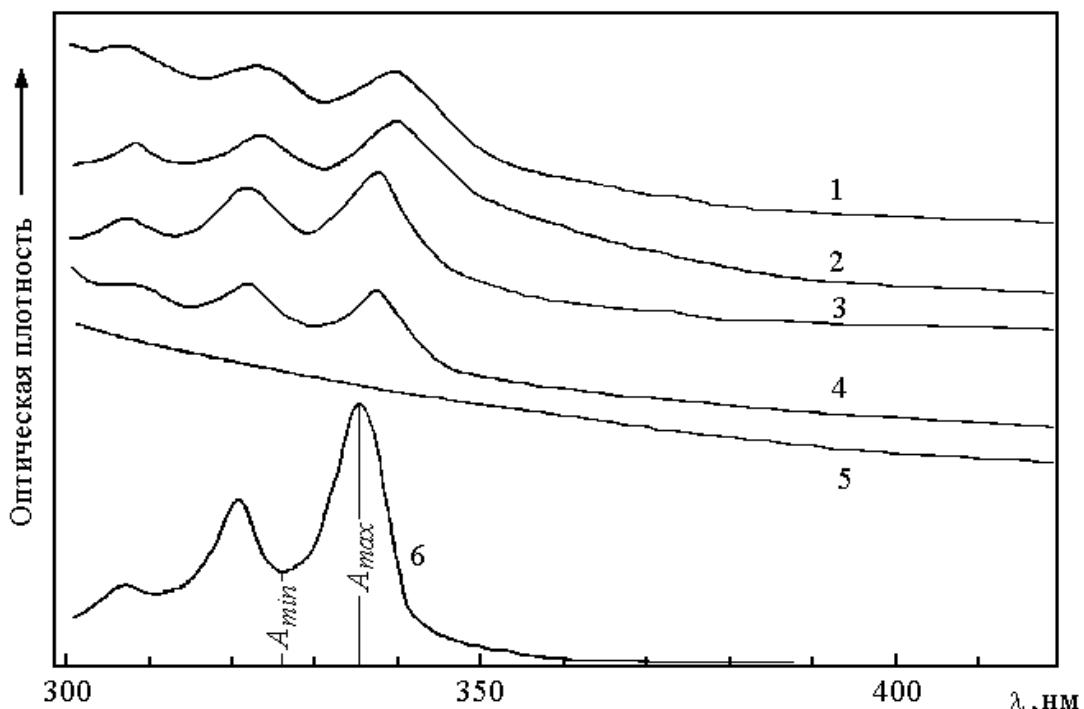


Рис.2. Спектры поглощения супензий мономерной стружки в глицерине для образцов сополимеров: 1 – 5% VPy-95 % MMA; 2 – 3% VPy-97 % MMA; 3 – 1% VPy-99 % MMA; 4 – 0,1% VPy-99,9 % MMA; 5 – чистый PMMA. Кривая 6 – спектр поглощения тонкой пленки сополимера 3% VPy-97% MMA, полученной из его раствора (50 г / л) в хлороформе.

Спектры поглощения супензий являются суперпозицией нескольких компонент: макромолекулярного и агрегированного Py, поглощения чистого PMMA и интенсивного фона, сформированного за счет рассеянного света на микронеоднородностях полимера. В общем случае, рассеяние света такой системой описывается выражением [4]: $\alpha \sim \lambda^{-n}$, где α - коэффициент светоослабления и n – безразмерное число, принимающее значение от 1 до 4 в зависимости от эффективного размера неоднородностей. Вместе с тем, вклад рассеивания в спектры поглощения супензий в области собственной прозрачности PMMA представлен гладкой кривой (см. спектр поглощения взвеси чистого PMMA в глицерине, кривая 5 на рис.2). Это обстоятельство позволяет определять положения максимумов колебательной структуры полос поглощения и строить зависимости их смещения при изменении содержания Py в полимере.

Все спектры поглощения приведены на рис.2 без определенной привязки к шкале оптической плотности. В их длинноволновой части оптическая плотность составляет 0,5-1,0 (кроме спектра 6) и обусловлена рассеиванием света. Сравнительно низкому уровню светопотерь способствует близость значений показателей преломления PMMA и глицерина

(соответственно: 1,49 и 1,473). После исключения светорассеяния интенсивность поглощения в спектрах на рис.2 достигает $\approx 0,5$ в шкале оптической плотности.

Спектры на рис.2 охватывают область переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ в мономерном Ру. Первый электронный переход является запрещенным и в данном масштабе спектров не обнаруживается. Колебательная структура в области короче 350 нм характеризует главным образом $S_0 \rightarrow S_2$ -полосу поглощения мономерного Ру. Однако с увеличением концентрации максимумы в спектрах 4-1 претерпевают батохромное смещение (для 0-0 перехода S_2 -полосы от 337 нм до 340 нм) и уширяются. Такие трансформации наблюдались ранее [2] для водных растворов пиренсодержащих водорастворимых полимеров и могут быть объяснены агрегацией Ру.

Для количественного описания этого явления в работе [2] использовалась величина отношения интенсивности в максимуме 0-0-полосы перехода $S_0 \rightarrow S_2$ к интенсивности соседнего минимума в коротковолновой области: $P_A = A_{\max} / A_{\min}$. Для спектров мономерного 1-замещенного Ру эта величина > 3 и уменьшается по мере агрегации пирена. Если принять спектр поглощения взвеси чистого РММА в глицерине (спектр 5, рис.2) в качестве нулевой линии для спектров 1-4, то оцененная таким образом величина P_A оказывается близкой к 2, что свидетельствует о заметной агрегации пирена. Для спектра перерасторванного сополимера (кривая 6) величина P_A составляет 2,8. Кроме того, максимум 0-0-полосы $S_0 \rightarrow S_2$ перехода в этом спектремещен к 335 нм. Отсюда можно заключить, что растворение сополимера изменяет характер агрегации пиреновых ядер так, что в полученных при дальнейшем испарении пленках степень агрегации значительно снижается.

Спектры поглощения глицериновых супензий полимерной стружки твердых растворов Ру в РММА не показывают в исследуемом диапазоне концентраций сколько-нибудь заметного смещения максимумов в $S_0 \rightarrow S_2$ -полосе и уширения спектров. Об агрегации Ру в этом случае свидетельствует лишь эксимерная флуоресценция более концентрированных образцов. В целом, факт агрегации Ру в основном состоянии в твердых его растворах в РММА является достоверно доказанным [3], однако проявления, подобные для изучаемых в данной работе сополимеров, наблюдаются при более высоких концентрациях. Микрофлуоресцентные исследования твердых растворов тетрацена в РММА показали [5], что ароматические углеводороды при их значительном содержании в матрице агрегируют в форме микрокристаллов различной морфологии.

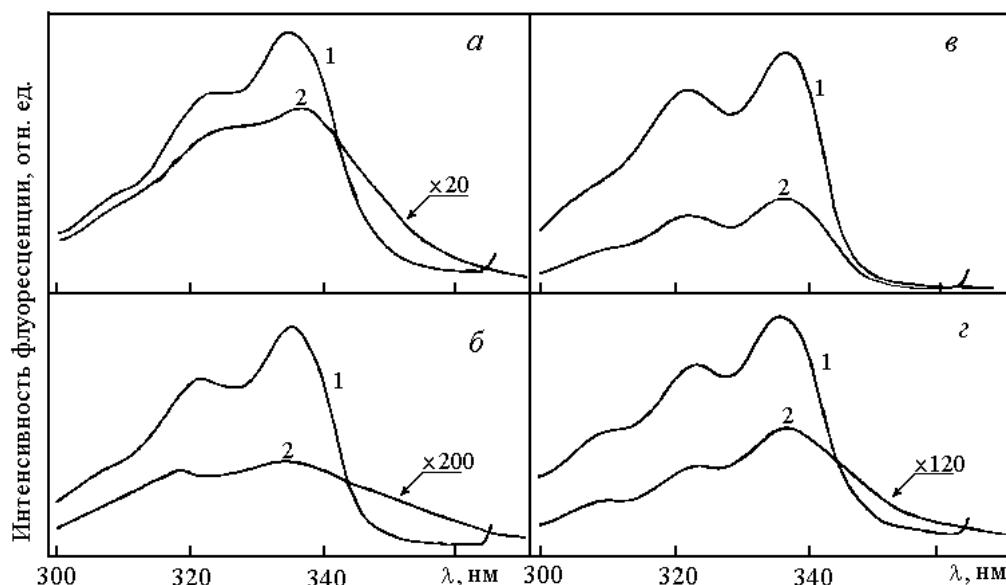


Рис.3. Спектры возбуждения флуоресценции полимерных взвесей в глицерине (а, б, в) и раствора полимера (10 г/л) в хлороформе (в). Спектры получены для сополимеров 3% VPy-97% MMA (а); 0,1% VPy-99,9% MMA (б); 5% VPy-95% MMA (в) и твердого раствора Ру (0,5 моль%) в РММА (в) на длинах волн регистрации 373 (1) и 500 нм (2).

Об агрегации Ру в основном состоянии в твердых растворах в РММА также свидетельствуют спектры возбуждения флуоресценции (см. рис.3 г). На рис.3 приведены спектры возбуждения свечения полимерных систем при регистрации в областях только мономерного испускания Ру (373 нм) и эксимерной флуоресценции (500 нм). Как видно из рис.3г, эксимерная флуоресценция твердого раствора возбуждается и за пределами полосы поглощения мономерного Ру путем непосредственной активации агрегатов, так же, как и в сополимерных системах (рис.3а, б). В достаточно разбавленных жидким растворах полимеров агрегаты диссоциируют и эксимерная флуоресценция возбуждается по диффузионному механизму Биркса [6]. Об этом свидетельствует хорошее совпадение спектров возбуждения флуоресценции эксимерных и мономерных компонент жидким раствором полимеров (рис.3в).

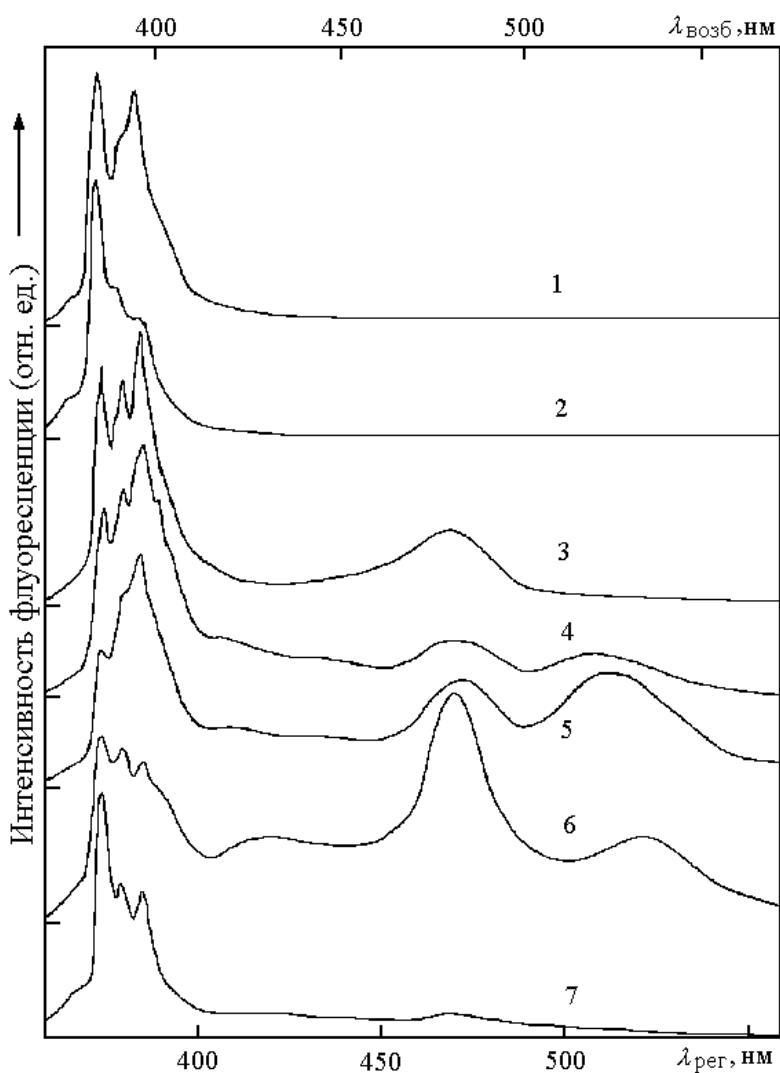


Рис.4. Спектры синхронного сканирования флуоресценции твердого раствора (5,0 моль%) пирена в РММА (1); сополимеров 0,05 % VPy-99,95 % MMA (2); 3 % VPy-97 % MMA (4); 5 % VPy-95 % MMA (5). 3 – спектр ССФ образца сополимера 3 % VPy-97 % MMA, записанный после его облучения N₂-лазером в течении 1 ч 25 мин. Кривые 6 и 7 – спектры ССФ жидкого раствора сополимера 3 % VPy-97 % MMA в хлороформе (50 г/л) и полученной затем из этого раствора тонкой пленки, соответственно. Спектры записаны в режиме сканирования $\lambda_{\text{рег}} = \lambda_{\text{возб}} + 10$ нм.

По-видимому, возникновение длинноволнового «шлейфа» в поглощении является специфическим признаком агрегации в основном состоянии многих ароматических углеводородов в различных средах. Так, имеются сообщения об этом для кристаллического Ру [7] и жидким раствором Ру в органических растворителях [8], для полистирола [9, 10], других полимерных систем [10, 11]. Достоверно обнаружить факт образования в основном состоянии агрегатов пиреновых ядер позволяют спектры синхронного сканирования флуоресценции (ССФ) исследуемых полимеров. Метод синхронного сканирования монохроматоров регистрации возбуждения был впервые предложен Ллойдом [12] для анализа многокомпонентных флуоресцирующих смесей. Если режим сканирования отвечает условию $\lambda_{\text{рег}} = \lambda_{\text{возб}}$, то записанный таким образом спектр индивидуального поглощающего/испускающего компонента смеси представляет собой узкую полосу, лежащую в области перекрывания его спектров поглощения и флуоресценции. Спектр ССФ системы нескольких центров дается как суперпозиция их полос. Однако в режи-

ме сканирования $\lambda_{\text{рег}}=\lambda_{\text{возб}}$ велико влияние рассеянного света источника возбуждения. Поэтому обычной практикой является регистрация спектров ССФ в режиме $\lambda_{\text{рег}}=\lambda_{\text{возб}}+\Delta\lambda$. Спектры ССФ, полученные в этой работе с $\Delta\lambda=10$ нм, показаны на рис.4.

Сравнивая спектры 1 и 2 (рис.4) можно убедиться, что характер агрегации в наиболее концентрированных твердых растворах Ру в РММА сходен лишь с наименее концентрированными сополимерами. С увеличением концентрации пиреновых ядер в сополимерах в спектрах ССФ (кривые 4, 5 рис.4) обнаруживаются несколько агрегатов различной природы, сигналы наиболее длинноволновых из них расположены при ≈ 470 и 515 нм.

Агрегация пиреновых ядер определяется структурой образующихся при блочной полимеризации в массе полимерных клубков и, очевидно, является фундаментальным механизмом, приводящим к снижению прозрачности синтезированных полимерных образцов. Однако перерастворение сополимеров снижает негативное влияние агрегации, о чем свидетельствуют опыты по получению тонких полимерных пленок. На рис.4 приведены спектры ССФ раствора сополимера в хлороформе и полученной из него пленки (кривые 6 и 7). Последний показывает снижение степени агрегации Ру по сравнению с исходным образцом (кривая 4).

С целью выяснения фотохимической устойчивости образующихся в сополимерах агрегатов Ру в работе были проведены испытания полимерных образцов при воздействии излучения N_2 -лазера ($\lambda=337,1$ нм), в которых была обнаружена относительно низкая фотохимическая устойчивость агрегатов. Причем, наиболее подверженными фотодеструкции оказались центры, поглощающие в более длинноволновой области. В спектре ССФ образца, записанном после его облучения, компонента при ≈ 515 нм полностью исчезает (кривая 3 рис.4). Можно предположить, что это связано с эффективным переносом энергии возбуждения на данные агрегаты, как на наиболее низкоэнергетические в системе.

Заключение

В работе изучены спектральные проявления агрегации пирена в полимерных матрицах двух типов: твердые растворы пирена в полиметилметакрилате и сополимеры 1-винилпирен – метилметакрилат, полученные в виде объемных образцов полимеризацией в массе. Методические трудности, связанные с регистрацией спектров концентрированных объемных образцов, преодолены использованием супензий полимерной стружки в глицерине. Это позволило исследовать спектры поглощения полимеров вплоть до третьей половины поглощения мономерного пирена. В сополимерных системах степень агрегации пиреновых ядер оказалась заметно более высокой, чем в твердых растворах. Установлено влияние методов получения и дополнительной обработки образцов (перерастворение полимеров, лазерное облучение) на характер агрегации в них пиреновых ядер.

Литература

1. Б.В. Гриньов, Т.В. Сахно, В.Г. Сенчишин, Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери, Інститут монокристалів, Харків (2003).
2. F.M. Winnik, Chem.Rew., 93, 587 (1993).
3. B.B. Avis, G. Porter, J.Chem.Soc.Faraday Trans.2, 70, 1057 (1974).
4. Н.Н. Баражков, Т.В. Сахно, О.А. Хахель, И.П. Данилевский, Полимеры в волоконной оптике, НИИТЭХИМ, Москва, (1995).
5. S.-K. Kook, R. Kopelman, J.Phys.Chem., 96, 10672 (1992).
6. J.B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, New York, (1970).
7. N.Y.C. Chu, K. Kawaoka, D.R. Kearns, J.Chem.Phys., 55, 3059 (1971).
8. О.А. Хахель, Журн. прикл. спектроскоп., 68, 214 (2001).
9. Н.А. Нагамов, В.С. Сивохин, Г.В. Батрак, А.А. Ефимов, Л.С. Минскер, Высокомол. соед., сер.Б, 25, 505 (1983).
10. N.N. Barashkov, T.V. Sakhno, R.N. Nurmukhametov, O.A. Khakhel', Polymer, 37, 1109 (1996).
11. M. Irie, T. Kamijo, M. Alkawa, T. Takemura, H. Hayashi, H. Baba, J.Phys.Chem., 81, 1571 (1977).
12. J.B.F. Lloyd, I.W. Evet, Anal.Chem, 49, 1710 (1977).

Поступила в редакцию 21 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). Romashko T.P., Khakhel' O.A. The spectral study of suspensions of pyrenecontaining polymers in glycerol.

Absorption, fluorescence, fluorescence excitation, and synchronous scanning fluorescence spectra of 1-vynil pyrene-methyl methacrylate copolymers and pyrene solid solutions in poly(methyl methacrylate), which were obtained by a block polymerization in the mass, were studied. The experiments were conducted with compositions in a form of suspensions of polymeric powder in glycerol. The evidence for pyrene aggregation by changes in the monomeric pyrene absorption band was established. The influence of the sample preparation technique over character of pyrene aggregation was shown.