

УДК 541.37:541.1:541.183.03

ДИМЕРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗОНДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСТИРОЛА

А. В. Зайцева, В. Б. Зайцев, В. М. Рудой^{*)}

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

E-mail: vzaitsev@phys.msu.ru

Методом флуоресцентной спектроскопии продемонстрировано влияние процесса стеклования поверхностного слоя ПС на подвижность в нем молекул-зондов и их димеризацию. Результаты работы хорошо согласуются с данными, полученными ранее независимым методом.

Введение

В настоящее время пристальное внимание уделяется изучению релаксационных процессов, и в частности процесса стеклования в поверхностных слоях высокомолекулярных соединений, поскольку структура и физическое состояние именно поверхностных слоев определяют адгезионные и фрикционные свойства полимеров, их биосовместимость и т. д. Кроме того, все большую актуальность для целей оптоэлектроники и катализа приобретает создание композиционных материалов, в которых упорядоченные ансамбли наночастиц металлов стабилизированы в тонком поверхностном слое стеклообразного полимера. При этом процесс стеклования может играть ключевую роль в создании наноконструкций с теми или иными заданными свойствами [1, 2].

К изучению процесса стеклования поверхностных слоев полимеров в последние годы привлекалось большое число экспериментальных и теоретических методов. Результаты работ в этой области достаточно противоречивы, что объясняется как чисто экспериментальными трудностями, так и отсутствием единого подхода к описанию процесса стеклования, достаточно глубокого понимания его природы даже для объема полимера. Имеется некоторое число работ [3–10], доказывающих, что поверхности многих полимеров на границе с воздухом характеризуются температурами стеклования T'_g , пониженными по сравнению с соответствующими объемными значениями T_g .

В работе [10] был предложен оригинальный метод исследования структуры и особенностей стеклования поверхностных слоев полимеров, заключающийся в наблюдении с помощью АСМ за погружением в полимер наночастиц металла, предварительно адсорбированных на его поверхности из коллоидного раствора при ступенчатом отжиге системы. При этом на примере полистирола авторам [10]

удалось не только показать, что $T'_g < T_g$, но и достаточно точно определить значение T'_g для образцов ПС с $M_w = 270\,000$, $51\,000$, 9600 (полученных тем же методом и в тех же условиях, что и образцы, использованные в настоящей работе).

В табл. 1 приведены полученные значения T'_g для различных M_w , а также соответствующие объемные значения температуры стеклования (T_g).

Таблица 1
Температуры стеклования объема (T_g)
и поверхностного слоя (T'_g)
полистирола с различной молекулярной
массой (M_w) [10]

| M_w | T_g , К | T'_g , К |
|---------|-------------|-------------|
| 270 000 | 380 ± 3 | 318 ± 5 |
| 51 000 | 375 ± 3 | 308 ± 5 |
| 9 600 | 365 ± 3 | < 293 |

Настоящая статья является продолжением работы [11]. В настоящей работе для дальнейшего исследования релаксационных процессов в поверхностном слое полистирола был применен так называемый метод люминесцентных молекулярных зондов — оптический метод, уже доказавший свою эффективность при изучении фазовых переходов в тонких полимерных пленках [12, 13]. Суть метода состоит в исследовании характеристик спектров флуоресценции молекул красителя, внедренных в полимер (либо адсорбированных на его поверхности) и связанных с молекулами полимера, как правило, слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. При этом параметры спектров флуоресценции фотовозбужденных молекул красителя (положение максимума, интенсивность, структура спектра, ширина спектральных линий и др.) в значительной мере зависят от состояния их ближайшего окружения, т. е. полимерной матрицы.

^{*)} Институт физической химии РАН. Москва.

Методика эксперимента

В работе исследовались пленки полистирола (ПС) с различной молекулярной массой ($M_w = 270\,000$, $51\,000$ и 9600), сформированные на поверхности кремниевых пластин методом полива из раствора в толуоле (концентрация раствора 2 мас.%). После нанесения пленок образцы выдерживали на воздухе в течение 1–2 суток и затем отжигали на воздухе при температуре $120 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Эта процедура позволяла, во-первых, добиться более полного испарения растворителя из пленки и формирования в поверхностном слое структуры, близкой к равновесной, а во-вторых, приготовить образцы с одинаковой термической предысторией, от которой существенно зависят свойства полимера.

В качестве люминесцентных зондов использовались молекулы красителя родамина В. Краситель адсорбировался на поверхность ПС путем помещения образцов в этанольный раствор родамина В (0.4 мг/мл) на 15 мин с последующим высушиванием на воздухе не менее суток. При этом по оценкам, сделанным с помощью пьезорезонансных микровесов [13], на поверхности образуется домнослойное покрытие красителя (менее 0.5 монослоя). Это также подтверждается по виду спектров флуоресценции. В таких условиях молекулы красителя практически не влияют на свойства полимера.

Для исследования спектров люминесценции использовался автоматизированный спектрофлуориметр, собранный на базе монохроматора МДР-12 и двойного монохроматора МДР-6 и работающий в режиме счета фотонов. Возбуждение люминесценции производилось ксеноновой лампой ДКСЭЛ-1000 на длине волны 515 нм. Спектрофлуориметр был снабжен термоприставкой. Точность задания длины волны была не хуже ± 0.5 нм. Температура образца во время измерения поддерживалась с точностью ± 0.5 К.

Результаты и их обсуждение

Характерный спектр флуоресценции молекул родамина В на поверхности ПС представлен на рис. 1. Как видно из рисунка, в спектре можно различить две полосы: максимум в районе 580 нм соответствует свечению мономеров родамина В, пик на 640 нм (пунктирная кривая) — излучению ассоциатов. Последний появляется в спектре только в случае димеризации молекул родамина В или образования ими более сложных ассоциатов. Заметим, что непосредственно после нанесения родамина В на поверхность ПС-51 000, и особенно ПС-270 000, в спектре наблюдалась практически только коротковолновая полоса; это означает, что при использованных нами концентрациях красителя димеры в результате адсорбции на эти подложки почти не образовывались.

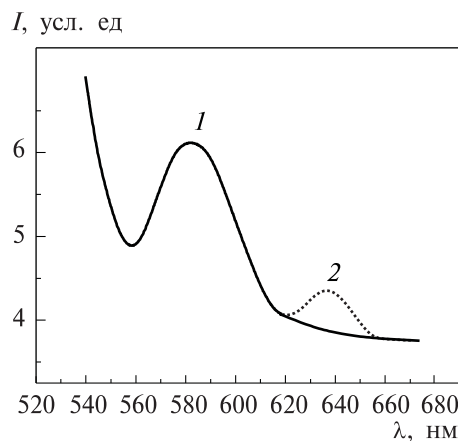


Рис. 1. Характерный вид спектра люминесценции молекул родамина В, адсорбированных на полистироле: 1 — полоса мономеров, 2 — полоса димеров. Слева — спад линии возбуждения

Мы исследовали температурные зависимости формы спектров флуоресценции адсорбированных молекул родамина В на поверхности ПС с различной молекулярной массой ($M_w = 270\,000$, $51\,000$ и 9600) в интервале 297–348 К (т.е. при температурах, существенно более низких, чем «объемные» температуры стеклования T_g всех исследованных образцов ПС — см. табл. 1).

В ходе исследования температурных зависимостей флуоресценции молекул-зондов было замечено, что по мере нагрева образцов происходит уменьшение амплитуды спектральной линии мономеров родамина В. Одновременно появляется и растет более длинноволновая димерная линия (см. рис. 1). Известно, что подобные изменения в спектре люминесценции характерны для растворов некоторых органических веществ и могут быть связаны с образованием в них возбужденных димеров (эксимеров) [14]. В данном случае мы имеем дело с раствором молекул родамина В в тонком поверхностном слое полистирола.

На рис. 2 представлены полученные нами температурные зависимости отношения интенсивностей димерной линии спектра и линии мономеров (I_D/I_M) родамина в поверхностном слое полистирола. На зависимости для ПС с $M_w = 270\,000$ наблюдается ярко выраженная «ступенька» в области 314–323 К. Для образцов ПС с $M_w = 51\,000$ аналогичная «ступенька» выражена несколько слабее и находится в районе 307–318 К. Для обоих образцов указанные особенности наблюдаются при температурах, достаточно точно совпадающих с температурными интервалами, где происходят процессы стеклования поверхностного слоя ПС (см. табл. 1) и где нами ранее наблюдались [11] максимумы неоднородного уширения линии мономеров родамина В (см. рис. 2). Для низкомолекулярного образца ПС с $M_w = 9600$ наблюдается слабый монотонный рост отношения I_D/I_M с повышением температуры.

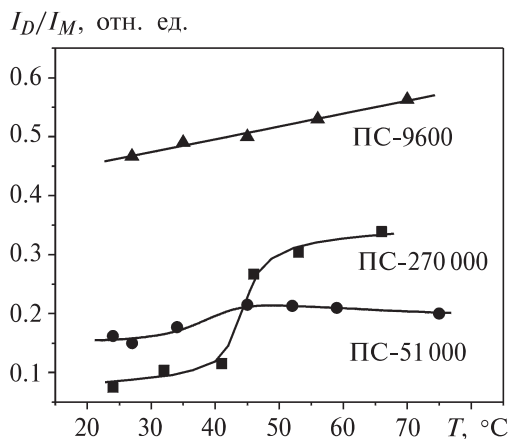


Рис. 2. Температурные зависимости отношения интенсивностей полосы димеров и полосы мономеров (I_D/I_M) для различных значений молекулярной массы полистирола M_w : 270 000, 51 000, 9600

Необходимыми для димеризации адсорбированных молекул-зондов условиями являются достаточно высокие значения их концентрации и/или подвижности в поверхностном слое полимера, чтобы за время жизни возбужденного состояния они успели встретиться и образовать эксимеры [15]. В процессе эксперимента концентрация молекул-зондов (в ходе их диффузии в поверхностном слое) возрастать не могла, поэтому усиление димеризации могло быть обусловлено только ростом подвижности молекул родамина в поверхностном слое ПС. Известно, что процесс расстеклования полимера связан с «размораживанием» сегментальной подвижности цепей, что приводит к значительному росту подвижности макромолекул и увеличению свободного объема, доступного для диффузии [16]. В работе [15] показано, что коэффициент поступательной диффузии D_n молекул-зондов в полимерной матрице связан с величиной свободного объема следующим образом:

$$D_n \sim \exp(-V^*/V_f), \quad (1)$$

где V^* — объем диффундирующей молекулы, V_f — величина свободного объема, приходящегося на один мономер.

Исследуя диффузию молекул ферроцена и азулена в объеме полиэтилена и полистирола, авторы [15] показали, что для объема ПС величина V_f меняется от 13 до 24 Å³ (т.е. приблизительно в 2 раза) в интервале 293–373 К.

Таким образом, скачкообразное усиление димеризации родамина В в поверхностном слое ПС ($M_w = 270\,000$ и 51 000) может объясняться резким возрастанием подвижности (коэффициента диффузии) молекул-зондов вследствие расстеклования поверхностного слоя и увеличения свободного объема.

Известно [14, 17], что значение коэффициента поступательной диффузии молекул-зондов в растворе (полимерной матрице) можно оценить с помощью

следующей формулы:

$$D_n \approx 1000(I_D/I_M)/8\pi r N_A \tau_0 C, \quad (2)$$

где r — радиус молекулы-зонда, N_A — число Авогадро, τ_0 — время жизни возбужденного состояния мономера, C — концентрация молекул-зондов в растворе (полимерной матрице).

Из формулы (2) и данных рис. 2 следует, что для ПС ($M_w = 270\,000$) коэффициент диффузии D_n в ходе релаксационного перехода возрастает скачком примерно на порядок (в предположении, что τ_0 и не меняются в интервале температур 305–326 К).

Незначительный монотонный рост отношения I_D/I_M с ростом температуры на низкомолекулярном образце ПС с $M_w = 9600$ (см. рис. 2) свидетельствует об отсутствии существенных структурных перестроек, которые приводили бы к значительным изменениям свободного объема и коэффициента диффузии молекул-зондов в интервале температур 300–343 К. При этом во всем исследуемом диапазоне доля димеров на этом образце существенно выше, чем в случае образцов высокомолекулярного ПС, что, очевидно, может объясняться большей подвижностью макромолекул и значительным свободным объемом в ПС с $M_w = 9600$ (большая доля свободных концов, отсутствие сетки зацеплений).

В табл. 2 приведены полученные нами значения температур, при которых наблюдается максимум неоднородного уширения спектра флуоресценции использованного нами люминесцентного зонда. Сравнивая табл. 1 и 2, легко убедиться, что эти диапазоны соответствуют значениям температур стеклования поверхностного слоя полистирола. Такое совпадение связано с тем, что оба изменения спектральных характеристик определяются изменением свойств поверхности полистирола при ее расстекловании (см. [11]).

Таблица 2

Температуры T наблюдения «скачка» отношения I_D/I_M в спектре флуоресценции молекулярного зонда на поверхности полистирола с различной молекулярной массой (M_w)

| M_w | T |
|---------|---------|
| 270 000 | 318 ± 5 |
| 51 000 | 312 ± 5 |
| 9 600 | — |

Заключение

Таким образом, нами продемонстрирована высокая чувствительность люминесцентных молекулярных зондов к релаксационным переходам в поверхностном слое полимеров. Определены характерные температурные интервалы, в которых происходит резкое увеличение подвижности молекул-зондов в приповерхностном слое полистирола с различной молекулярной массой. Эти температурные интервалы совпадают с температурой структурных

перестроек в поверхностном слое полимеров с соответствующей молекулярной массой. Полученные результаты нужно учитывать при использовании поверхностных слоев полимеров и тонких полимерных пленок, в том числе при создании полимеров с заданными функциональными свойствами поверхности, а также при создании поверхностных двумерных нанокompозитов.

Авторы выражают благодарность О. В. Дементьевой и М. Е. Карцевой за приготовление образцов полистирола.

Литература

1. Дементьева О.В., Карцева М.Е., Зайцева А.В. и др. // Структура и динамика молекулярных систем. Казань, 2002. С. 165.
2. Zaitseva A.V., Rudoy V.M., Dementeva O.V., Kartseva M.E. // Materials Science. 2002. **20**, N 3. P. 37.
3. Meyers G.F., DeKoven B.M., Seitz J.T. // Langmuir. 1992. **8**. P. 2330.
4. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Polymer. 1998. **39**. P. 4665.
5. Tanaka K., Jiang X., Nakamura K. et al. // Macromolecules. 1998. **31**. P. 5148.
6. Satomi N., Takahara A., Kajiyama T. // Macromolecules. 1999. **32**. P. 4474.
7. Kajiyama T., Satomi N., Tanaka K., Takahara A. // Macromol. Symp. 1999. **143**. P. 141.
8. Zhang X., Tasaka S., Inagaki N. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000. **38**. P. 654.
9. Rouse J.H., Twaddle P.L., Ferguson G.S. // Macromolecules. 1999. **32**. P. 1665.
10. Рудой В.М., Дементьева О.В., Яминский И.В. и др. // Коллоид. журн. 2002. № 6. С. 235.
11. Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Рудой В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2007. № 2. С. 40.
12. Зайцев В.Б., Пестова С.А., Плотников Г.С. // Поверхность. 2001. № 11. С. 53.
13. Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Руднева С.А. // Химическая физика. 2003. **22**, № 3. С. 113.
14. Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. 1. Молекулярная спектроскопия. М., 1994.
15. Biscoglio M. // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 9070.
16. Бартнев Г.М., Бартенева А.Г. // Релаксационные свойства полимеров. М., 1992.
17. Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Лазеры на основе сложных органических соединений. М., 1992.

Поступила в редакцию
24.05.06