

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

З. ПОЛЯЦКИ и И. АДАМСКА

Гданьский политехнический институт, Гданьск, Польша

В работе исследовано влияние полимеризации донора (стирол) на процесс передачи энергии к акцептору (РРО), а также влияние полимеризации метилметакрилата на эффективность передачи энергии от толуола к РРО (в условиях переменной вязкости).

Установлено, что увеличение вязкости влияет положительно на эффективность передачи энергии, а также ведет к уменьшению концентрации молекул донора, способных к передаче энергии возбуждения. Сделана попытка интерпретации наблюдаемых эффектов.

1. Перенос энергии возбуждения от растворителя к люминофору является сложным процессом из-за межмолекулярного взаимодействия в растворителе. Этот процесс значительно осложняется, если растворителем является полимеризующееся соединение. Вследствие полимеризации изменяются физические свойства раствора, в том числе и макроскопическая вязкость.

Эффективность переноса энергии возбуждения от растворителя (донор) к люминисцирующей добавке (акцептор) имеет решающее влияние на эффективность радиолюминесценции сцинтиллирующих растворов. Поэтому наблюдаемые в ходе полимеризации изменения эффективности радиолюминесценции стирольных растворов [1—4] можно выяснить путем подробных исследований параметров определяющих интенсивность радиолюминесценции.

Целью этой работы является исследование квантового выхода переноса энергии возбуждения от растворителя к люминофору ( $\eta_t$ ), эффективности радиолюминесценции ( $I_r$ ), времени затухания сцинтилляции ( $\tau_s$ ) и квантового выхода люминофора ( $q$ ).

Эти величины связанные зависимостью:

$$I_r = n\eta_t q$$

в которой  $n$  обозначает количество молекул растворителя, возбуждаемых ядерным излучением в единицу времени, которые способны передавать энергию возбуждения к молекулам акцептора. Величина  $I_r \eta_t^{-1} q^{-1} = n$  может быть источником информации о процессах, происходящих в растворителе во время его полимеризации. Имеем ввиду также отдельно показать влияние полимеризации, с одной стороны, и вязкости растворителя, с другой, на процесс переноса энергии.

2. Как предмет исследования берем два бинарных растворителя:

- а) стирол + диоксан в объемном соотношении 2:1, а также
- б) толуол + метилметакрилат в таком же соотношении.

В обоих случаях к растворителям добавляется люминофор 2,5-дифенилоксазол (РРО) концентрации 3 г/л.

Перенос энергии происходит в случае: а) от стирола к РРО, а в случае б) от толуола к РРО.

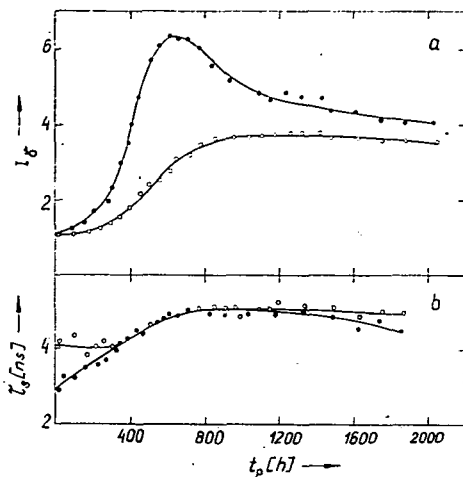


Рис. 1. Зависимость интенсивности радиолуминесценции ( $I_r$ ) и времени сцинтилляции ( $\tau_s$ ) от времени полимеризации раствора ( $t_p$ ). Температура полимеризации 60 °С. ● — стирол, ○ — метилметакрилат. Концентрация РРО равна 3 г/л.

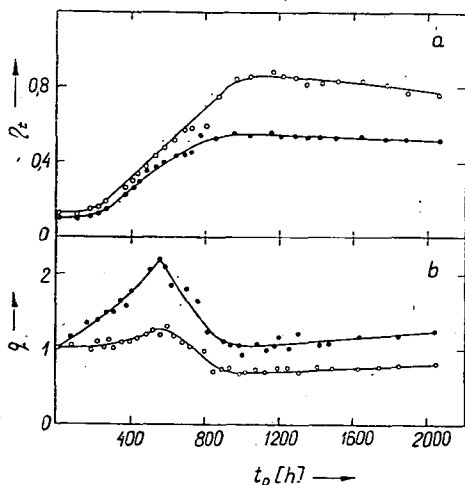


Рис. 2. Зависимость эффективности квантового выхода переноса энергии ( $\eta_t$ ) и квантового выхода РРО ( $q$ ) от времени полимеризации ( $t_p$ ). ● — стирол, ○ — толуол.

В случае а) стирол — активный компонент в передаче энергии переходит в полистирол и при этом изменяется вязкость раствора. Во втором случае б) толуол — активный компонент остается неизменным, но вязкость раствора растет вследствие полимеризации метилметакрилата.

Эффективность переноса энергии определено при возбуждении стирола светом длиной волны 253 нм, толуола 265 нм, РРО 313 нм.

Эффективность радиолуминесценции и время затухания сцинтилляции измерялись при возбуждении раствора излучением  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$ ), относительный квантовый выход РРО при возбуждении световой волной длиной 313 нм. Измерения проводились при температуре  $(20 \pm 1)$  °С. В исследованиях не измерялась вязкость, даны только время и температура полимеризации растворов. Были измерены лишь только начальная и конечная вязкости растворов.

В случае стирол+диоксан изменение вязкости происходит в пределах от  $\approx 0,9$  сР до  $> 50\,000$  сР, для толуола+метилметакрилата от  $\approx 0,6$  сР до  $\approx 50\,000$  сР.

Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2.

3. Поведение раствора толуол+метилметакрилат+РРО можно считать нормальным. По мере полимеризации возрастает его вязкость. Увеличение вязкости ограничивает свободу движения молекул в растворе, а тем самым уменьшается вероятность безызлучательной деградации энергии возбуждения в молекулах донора, в процессах подвергающихся диффузионному контролю. Из этого следует увеличение времени жизни

молекул донора в возбуждаемом состоянии, увеличение времени затухания сцинтилляции, увеличение эффективности переноса энергии возбуждения, а также эффективности радиолюминесценции (рис. 1 и 2).

При достаточно больших вязкостях появляется небольшой спад  $\eta$ , обусловленный каким-то процессом увеличивающим вероятность внутримолекулярной деградации энергии возбуждения в растворителе.

Поведение раствора стирол + диоксан + РРО является нормальным только в отношении зависимости  $\eta$  от времени полимеризации. В этом случае возбуждаются только молекулы стирола и они передают энергию возбуждения к молекулам акцептора. Затем эффективность переноса энергии возбуждения определяет главным образом вязкость среды, при постоянных остальных параметрах. Небольшое численное значение эффективности квантового переноса от стирола к РРО может быть обусловлено тем, что возбуждающий свет с длиной волны 253 нм индуцирует полимеризацию стирола, лишая возможности к сенсбилизированной флюоресценции РРО [5].

Зависимость  $I_\gamma$  стирольного раствора изменяется по-другому: обладает характерным максимумом, который наблюдается также в случае полимеризации чистого стирола [3, 4]. Такой ход зависимости  $I_\gamma$  стирольного раствора может быть обусловлен тем, что стирол с примесью полистирола является более сложной системой по сравнению с системой толуол + метилметакрилат. Здесь действуют два рода активных молекул в передаче энергии: молекулы стирола и молекулы полистирола. Как доказали Демихов и сотр. [6] в некоторых условиях полистирол может увеличивать квантовую эффективность стирола. Также процесс концентрационного тушения полистирола происходит при большей его концентрации. Отсюда следует понижение  $I_\gamma$ , а также время затухания сцинтилляции для длительного времени полимеризации.

Измерения относительной квантовой эффективности РРО в зависимости от полимеризации растворов представлены на рис. 26. Обнаружено значительное изменение квантовой эффективности РРО в стирольном растворе и небольшое в толуольном растворе. Хотя здесь не объясняется изменение  $q$  во время полимеризации, однако, знание этой величины позволяет найти зависимость  $n = (I_\gamma \cdot \eta^{-1} q^{-1})$  от времени полимеризации. В результате имеем уменьшение  $n$  для стирольного раствора и для толуольного раствора. Это означает, что с увеличением времени полимеризации уменьшается концентрация молекул растворителя способных к передаче энергии молекулам акцептора. Представляется что единственный путь утечки энергии возбуждения ведет через интеркомбинационные переходы из синглетных состояний в триплетное в молекулах растворителя. Когда растворы возбуждаются излучением  $\gamma$ , увеличение вязкости способствует этому процессу.

Переход между синглетным и триплетным уровнями стирола  $S_2(\approx 5 \text{ Эв})$   $S_1(\approx 4 \text{ Эв})$ ,  $T_1(\approx 3,2 \text{ Эв})$  [6—8] а также образование эксцимеров — это конкурирующие процессы по отношению к переносу энергии возбуждения к РРО, у которого энергия синглетного состояния  $S_1$  составляет  $\approx 4,1 \text{ Эв}$ .

Присутствие триплетного уровня в толуоле  $T_1(\approx 3,6 \text{ Эв})$  [9] ниже его синглетного уровня и ниже уровня РРО приводит к деградации энергии возбуждения в этом растворителе.

Если с увеличением вязкости внутримолекулярная деградация энергии возбуждения растворителя излучением  $\gamma$  становится более вероятной, то это обоз-

начает, что уменьшается в этом случае концентрация молекул, способных к передаче энергии возбуждения к акцептору.

4. На основании полученных результатов установлено, что в полимеризационных растворах:

- в эффективности переноса энергии возбуждения решающее значение имеет вязкость раствора,
- увеличение эффективности переноса энергии возбуждения в растворах, где донор не полимеризуется, является большим, чем в стирольном растворе,
- полистирол является активным соединением, влияющим на эффективность радиолюминесценции,
- присутствие неактивного полимера в сцинтиллирующем растворе, рядом с эффективным растворителем, вызывает рост радиолюминесценции.

#### Литература

- [1] Krenz F. H.: Trans. Faraday Soc. **51**, 2 (1955).
- [2] Weinreb A., P. Avivi: Liquid Scintillation Counting, pp. 270, Pergamon Press, London (1958).
- [3] Polacki Z., M. Grodel: Proc. Internat. Conference on Luminescence 1966 Budapest, pp. 586—588; Acta Phys. Polon. **32** 521 (1967).
- [4] Grodel M., Z. Polacki: Z. Naturforsch. **27a**, 713 (1972).
- [5] Polacki, Z., J. Kilarska: Acta Phys. Polon. **A47**, 697 (1975).
- [6] Демухов Ю. Н., А. Н. Файдыш, В. Н. Яшук: Оптика и Спектроскопия **37**, 686 (1974).
- [7] Vala M. T., J. Haebig, S. A. Rice: J. Chem. Phys. **43**, 886 (1965).
- [8] Виноградова А. С., А. Н. Файдыш: Изв. вузов, физика **4**, 149 (1974).
- [9] McClure D. S.: J. Chem. Phys. **17**, 905 (1949).

#### INVESTIGATION OF EXCITATION ENERGY MIGRATION DURING POLIMERIZATION PROCESS OF SOLVENTS

Z. Polacki and J. Adamska

The process of excitation energy migration was investigated as a function of the duration time of polymerization. The subject of the investigation were styrene (dioxane and toluene) methyl methacrylate solutions, with 2.5-diphenyloxazole (PPO) of constant concentration 3 g/l being an acceptor of energy.

The efficiency of energy transfer ( $\eta_t$ ) from solvent to solute (PPO) was increasing, with the progress of polymerization time, from 10% to 56% for the styrene+dioxane+PPO solution; and from 13% to 80% for the toluene+methyl methacrylate+PPO solution. After reaching the maximum values, the  $\eta_t$  commenced decreasing at a very slow rate.

In the course of polymerization — also variations in the radioluminescence efficiency, in the scintillation decay times, and in the quantum efficiency of the acceptor were found.

The obtained dependences are interpreted as a result of the increase of solvent viscosity which influences the deactivation process of transferring molecules.