

高分子基质对光学-氧压敏感涂料压力灵敏度的影响^{*}

於国伟¹ 王志栋¹ 屈小中² 史 焱² 金毕青¹ 刘治田^{1**} 金熹高^{2**}

(¹ 武汉工程大学材料科学与工程学院 武汉 430073)

(² 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100190)

摘 要 光学-氧压敏感涂料(pressure sensitive paint, PSP)由氧敏感的发光探针和聚合物载体组成,涂料的氧压灵敏度既与发光探针有关,也与聚合物载体有关.以四(五氟苯基)卟啉铂(PtTFPP)为发光探针,将它分别与四种聚合物即聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)、聚甲基氟丙基硅氧烷(PFS)和三氟氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(PFC)混合成膜.研究不同聚合物对PSP的氧压灵敏度的影响,在室温和氧浓度 $[O_2]$ 分别为0%、20%、40%、60%、80%和100%环境下,以 $\lambda = 365\text{ nm}$ 的光激发,测定其对荧光强度 I 的猝灭作用,从 I_0/I (I_0 为纯 N_2 气氛下的荧光强度)对 $[O_2]$ 的关系可知:它们的氧猝灭灵敏度随聚合物的氧透过性而增加,即 $PDMS > PMPS > PFS > PFC$,该结果表明上述体系的氧猝灭可从扩散控制机理得到解释.

关键词 压力敏感涂料, 聚合物载体, 发光探针, 荧光猝灭, 氧压灵敏度

光学氧传感器是基于氧对发光探针所发出荧光或磷光的光强或寿命猝灭作用,它具有灵敏度高、操作简单和不消耗氧等特点,在很多领域如环境、医学、生物学等都有广泛应用^[1~6];在实验流体力学和空气动力学测量领域被称为压力敏感涂料(pressure sensitive paint, PSP)技术^[7~11].它是一种非接触式光学测压方法,可实时获得不同流速和压力下的实验模型表面连续和全域的压力分布,解决了常规压力传感器技术几乎无法完成的许多特殊和复杂的压力测量问题,该技术被视为二十一世纪最具发展潜力的实验流体力学和空气动力学测量技术之一^[12].

PSP由氧敏感的发光探针和高分子基质组成,其重要性能之一是对氧压(在空气中测量时,也即空气压力)的灵敏度,它既取决于发光探针的性质,也与高分子基质有关;因为在荧光猝灭过程中,氧分子需要经历被高分子吸附、溶解和扩散过程,才能与高分子内的探针分子发生有效的碰撞猝灭,所以高分子的氧透过率与荧光猝灭效率(也即氧压灵敏度)密切相关.有关发光探针和压力灵敏度之间的关系已有很多报道^[13~15],而聚合物基质和压力灵敏度之间的关系则较少被研究,Basu等研究了聚合物粘度对压力灵敏度的影

响^[16];Demas和DeGraff等讨论了聚合物的刚性及微环境极性对氧猝灭的影响^[17];但不同分子的性能如何影响压力灵敏度,则报道尚少.本工作的目的是从聚合物的氧透过性能以及发光探针—聚合物的相互作用出发,以四(五氟苯基)卟啉铂(PtTFPP)为发光探针,分别以四种性质不同的聚合物,即聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)、聚甲基氟丙基硅氧烷(PFS)和三氟氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(PFC)为基质制备了PSP,测量它们的氧压灵敏度,并对结果进行比较和讨论.

1 实验部分

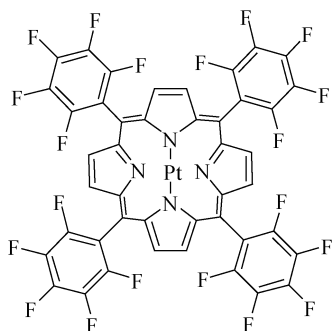
1.1 试剂

成膜聚合物,聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS),上海树脂厂;聚甲基氟丙基硅氧烷(PFS),上海市氟材料研究所;三氟氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(PFC),三爱富中昊化工新材料有限公司.

荧光探针,四(五氟苯基)卟啉铂(PtTFPP),International Laboratory USA;其结构如示意图1所示.

^{*} 2013-07-16 收稿,2013-08-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 51003080,51173199)、湖北省自然科学基金(基金号 2012FFB04705)、武汉市青年科技晨光计划项目(项目号 201271031385)和武汉工程大学研究生创新基金等资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:able_ztliu@gmail.com; jinxg@iccas.ac.cn



Scheme 1 Chemical structure of PtTFPP

1.2 PSP 样片的制备

将 PtTFPP 溶解在甲苯/醋酸丁酯 ($V/V = 3:2$) 混合溶剂中, 配制成浓度为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的溶液. 取 0.4 g 的 PDMS, 或 PMPS, 或 PFS, 或 PFC 溶于 1 mL 的探针溶液, 除了 PtTFPP/PFC 体系外, 均另加适量交联剂正硅酸乙酯和催化剂锡化合物. 混合均匀后, 在玻璃片上成膜, 空气中固化 24 h 后避光保存.

1.3 光谱测定

紫外/可见吸收光谱的测量用 TU-1901 紫外/可见分光光度计. 荧光光谱测量用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪, 其激发光源为 150 W 氙弧灯. 以浓度为 $6.25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 PtTFPP-甲苯溶液测量溶液态的吸收和发射光谱; PSP 样片的荧光猝灭测量时, 激发波长为 365 nm, 激发和发射狭缝均为 5.0 nm; 通过控制氧气和氮气的流速得到不同氧浓度 (0 ~ 100%) 环境, 进而测量该氧浓度下样片的荧光光谱.

2 结果与讨论

2.1 高分子结构与扩散控制氧猝灭

根据 Fick 扩散定律可知^[18], 在气体透过无孔高分子膜时, 首先是气体分子在表面的吸附和溶解, 然后在浓度梯度作用下在膜内扩散, 透过速率 J 与透过系数 P 之间关系:

$$J = P(p_1 - p_2)/l \quad (1)$$

式中 $p_1 - p_2$ 为压力差, l 为透入深度. 氧气分子在无孔高分子膜的传输是基于高分子局部分子运动形成的自由体积, 因此氧分子沿压力场方向运动时, P 与高分子的堆积密度、链间相互作用和分子运动性质有关. 而透过系数 P 与扩散系数 D 及溶解度系数 S 之间的关系^[19]:

$$P = S \times D \quad (2)$$

可见, 提高高分子对氧的扩散系数和溶解度系数,

能增加高分子对气体的透过率.

在碰撞猝灭过程中, 氧分子需经历高分子膜的吸附、溶解和扩散过程, 才能与高分子内的探针分子发生有效的碰撞猝灭, 氧猝灭与探针发光强度的关系可用 Stern-Volmer 方程来描述^[19,20]:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [O_2] = 1 + K_{sv} [O_2] \quad (3)$$

式中, I 和 I_0 分别表示氧浓度为 $[O_2]$ 和无氧状态下的发光强度, τ 和 τ_0 分别表示氧浓度为 $[O_2]$ 和无氧状态下的荧光寿命, 而 k_q 为猝灭速度常数, K_{sv} 为 Stern-Volmer 猝灭常数.

根据亨利定律, 膜内氧浓度 $[O_2]$ 正比于薄膜表面的氧气分压 p_{O_2} , 即:

$$[O_2] = S_{O_2} p_{O_2} \quad (4)$$

式中 S_{O_2} 表示氧在分子膜中的溶解系数.

在由扩散控制的碰撞猝灭过程中, 猝灭速度常数 k_q 与扩散控制速度 k_d 和有效猝灭几率 α 有关联, 而根据 Smoluchowski 方程^[21]可知, 扩散控制速度 k_d 正比于扩散系数 D_{O_2} 及氧和探针分子碰撞半径 σ :

$$k_q = \alpha k_d = \frac{4\pi}{1000} N \alpha \sigma D_{O_2} \quad (5)$$

其中 N 为 Avogadro 常数.

将方程 (4) (5) 代入 (3) 中可得:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \frac{4\pi N}{1000} \sigma \alpha \tau_0 (D_{O_2} S_{O_2}) p_{O_2} \quad (6)$$

由上式可知, 在不考虑高分子与荧光探针分子间的相互作用, 在相同的氧气分压条件下, 荧光猝灭效率正比于荧光探针在无猝灭剂下的荧光寿命 τ_0 和氧在分子膜中的透过系数 P_{O_2} .

2.2 PtTFPP 在不同高分子中的光物理性质

如图 1 所示, 曲线 1 为 PtTFPP/甲苯溶液的紫外-可见吸收光谱, 在 $\lambda = 393 \text{ nm}$ 处有个强吸收峰 (soret band) 和 $\lambda = 508 \text{ nm}$ 以及 $\lambda = 540 \text{ nm}$ 的 2 个弱吸收峰 (Q band), 与现有报道基本一致^[22,23]. 曲线 2 和 3 表示在不同波长 ($\lambda = 380 \text{ nm}$ 和 $\lambda = 500 \text{ nm}$) 激发下, 在 $\lambda = 644 \text{ nm}$ 有一强发射峰, 两激发波长下的相对发光强度与紫外-可见吸收光谱一致.

图 2 是 4 种样品薄膜在不同氧浓度下的荧光发射光谱. 由图可以看出, $\lambda = 644 \text{ nm}$ 发射峰的强度随氧浓度的增加而剧烈下降. 以氧浓度为 0% 和 100% 环境下的发光强度 I_0 和 I_{100} 之比 I_0/I_{100} 为 PSP 的氧灵敏度. 4 种 PSP 的氧灵敏度及最大发

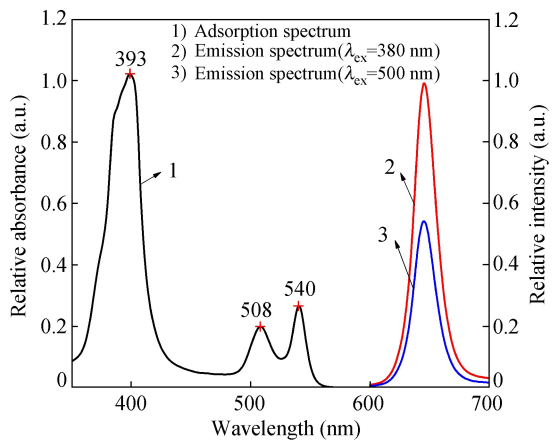


Fig. 1 UV-Vis absorption (curve 1) and emission spectra (curve 2, curve 3) of PtTFPP in toluene with a concentration of 6.25×10^{-6} mol/L.

射峰波长列于表 1 中,从表中可以看出:在 4 种聚合物中,PtTFPP 的最大发射峰位移 ≤ 0.6 nm,几乎可以忽略,这说明 PtTFPP 与 4 种高分子间的相互作用程度大致相同.但 PtTFPP 分别与上述高分子复合后,在 PDMS、PMPS、PFS 和 PFC 膜中的氧灵敏度大小顺序为:PDMS > PMPS > PFS > PFC,这说明了高分子基质对氧灵敏度有明显影响.

如前所述,荧光发射的氧猝灭过程通常用 Stern-Volmer(S-V) 方程来描述. PtTFPP 与 4 种高分子混合膜的 S-V 曲线如图 3 所示. 最近 Hong 等的研究表明,S-V 曲线的线性程度与发色团在基质中的分布状态有关,只有均匀分散时,才能得到线性关系^[24]. 从图 3 观察到 PtTFPP/PFC 的 S-V 曲线呈良好的线性,表明 PtTFPP 在 PFC 基质中分散较均匀,也反映 PtTFPP 与 PFC 具有较好的相容性.

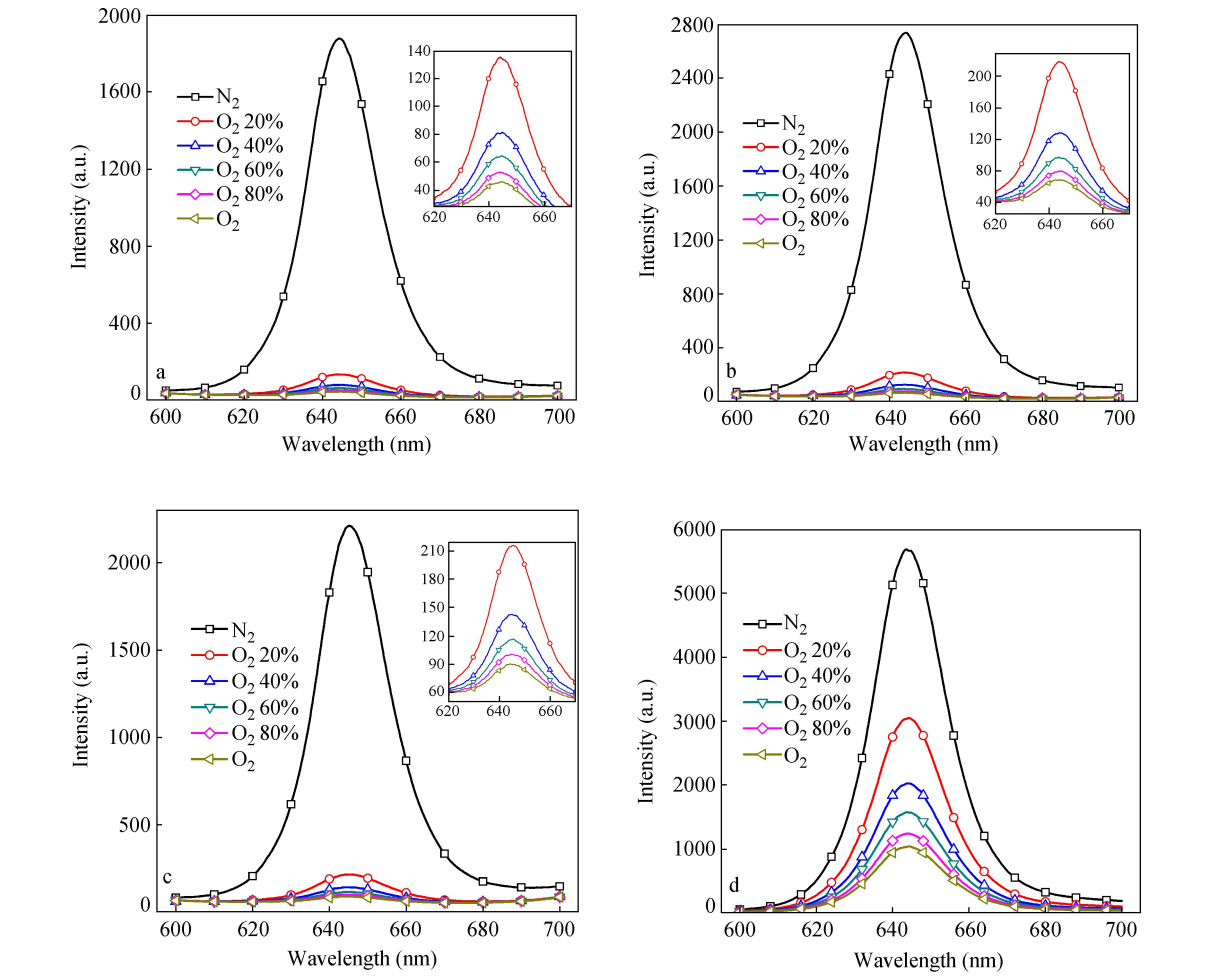


Fig. 2 Fluorescence emission spectra of PtTFPP in: (a) PDMS, (b) PMPS, (c) PFS and (d) PFC films measured at various oxygen concentrations at a constant temperature of 18 °C.

Table 1 Oxygen sensing properties and fitting parameters PtTFPP in various polymer matrixes								
Sensor films	$\lambda_{\max}$ (nm) of emission	Sensitivity (I_0/I_{100})	Calibration curve ^a	K_{SV1}^b ($[O_2\%]^{-1}$)	K_{SV2}^b ($[O_2\%]^{-1}$)	f_1^c	f_2^c	R^2 ^d
PtTFPP/PDMS	644.2	40.94	non-linear	0.85407	0.00403	0.98168	0.01832	0.99957
PtTFPP/PMPS	644.2	39.96	non-linear	0.72440	0.00317	0.98515	0.01485	0.99995
PtTFPP/PFS	644.4	24.66	non-linear	0.70342	0.00371	0.98238	0.01762	0.99994
PtTFPP/PFC	643.8	5.49	linear	0.04429	0	1	0	0.99964

^a Referring to Eq. (3) (linear) and Eq. (7) (non-linear); ^b The quenching constant for each accessible site referred to Eq. (7);
^c The fractional contribution of each oxygen accessible site ($f_1 + f_2 = 1$) referred to Eq. (7); ^d Correlation coefficient

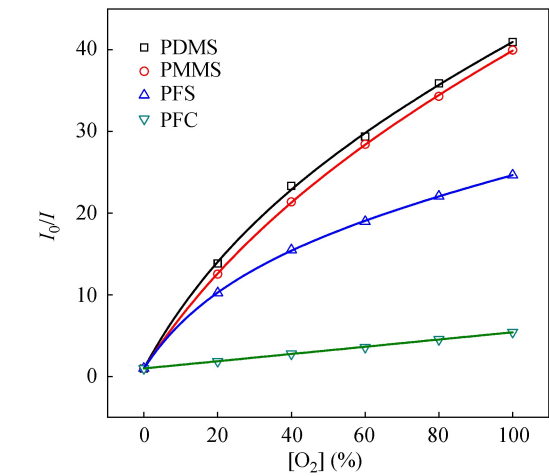


Fig. 3 Stern-Volmer plots for four PtTFPP-doped coatings at different oxygen concentrations

图3结果还表明,PtTFPP在PDMS、PMPS和PFS膜中的S-V曲线呈向下弯曲状,即荧光猝灭行为不能用线性S-V方程来描述,这表明探针分子在 高分子中可能微观聚集,导致体系的不均匀性,即PtTFPP在这3种高分子中呈现非相容性.如体系中存在两种微环境(two-site model),用Demas和DeGraff模型^[25],其Stern-Volmer方程形式如下:

$$\frac{I_0}{I} = \left[\frac{f_1}{1 + K_{SV1} [O_2]} + \frac{f_2}{1 + K_{SV2} [O_2]} \right]^{-1} \quad (7)$$

式中, f_i 表示第*i*个微环境对荧光强度的贡献, K_{SVi} 是荧光探针第*i*个微环境的猝灭常数.本实验中PtTFPP在PDMS、PMPS和PFS中的荧光猝灭行为能够很好的用方程(7)进行拟合,4种PSP的氧猝灭曲线拟合结果如表1所示.相比较 K_{SV1} 而言, K_{SV2} 较小,对整体的猝灭贡献较小,可忽略.

另一方面,4种PSP的 I_0/I_{100} 以及校准曲线的 K_{SV1} 均反映了膜的氧猝灭灵敏度,从表1中可

明显地看到,PtTFPP在PDMS、PMPS、PFS和PFC成膜后, I_0/I_{100} 值及 K_{SV1} 值大小顺序均为:PDMS > PMPS > PFS > PFC.

对于4种以PtTFPP为探针的传感器,其无猝灭剂时的荧光寿命 τ_0 相同.在4种高分子中,PDMS由于甲基的内旋转自由度极大, T_g 也最低,对氧的透过系数 P_{O_2} 最大;随着PDMS分子中部分甲基被苯基取代, P_{O_2} 值减小;而PFC在室温下已接近玻璃态,内旋转自由能最小,其对氧的透过系数 P_{O_2} 最小.各种高分子的氧透过系数 P_{O_2} 已有大量实测数据和汇总^[26]; P_{O_2} 也可用基团贡献值加和估算^[27].从已有数据可以看出,本文4种高分子的氧透过系数递减顺序为PDMS > PMPS > PFS > PFC,其中PDMS的氧透过系数比PFC高100倍以上^[26].由方程(6)和表1实验结果可知,四种PSP的荧光氧猝灭效率与 P_{O_2} 的变化顺序吻合.尽管PtTFPP在前三种高分子中可能的微观聚集会增加发射荧光之自猝灭,由此导致荧光强度下降,但它并未改变氧灵敏度的变化顺序,这说明了PtTFPP在四种高分子基质膜中的荧光氧猝灭行为主要由扩散控制机理解释.

3 结论

本论文说明了基质高分子结构以及发光探针—高分子的相互作用对光学压力敏感涂料的氧压灵敏度及S-V曲线线性度有重要影响.对于PtTFPP与PDMS、PMPS、PFS和PFC4种基质高分子分别成膜,因为PDMS具有较大的氧透过系数,PtTFPP/PDMS膜具有较高的氧灵敏度;而由于PFC与PtTFPP良好的相容性,所以其S-V关系呈现良好的线性,PtTFPP在4种基质高分子膜中的荧光氧猝灭行为主要由扩散控制机理解释.

REFERENCES

- 1 Prininger C, Klimant I, Wolfbeis O S. *Anal Chem*, 1994, 66(11): 1841 ~ 1846
- 2 Ast C, Schmälzlin E, Löhmansröben H G, Van Dongen J T. *Sensors*, 2012, 12(6): 7015 ~ 7032
- 3 Mills A. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 1003 ~ 1011
- 4 Dmitriev R I, Zhdanov A V, Ponomarev G V, Yashunski D V, Papkovsky D B. *Anal Biochem*, 2010, 398(1): 24 ~ 33
- 5 Koshiba Y, Nakamura Y, Ito D, Yokoyama T, Okazaki S, Nakagawa H, Arai T. *Talanta*, 2010, 82(4): 1495 ~ 1499
- 6 Wang X D, Wolfbeis O S. *Anal Chem*, 2013, 85(2): 487 ~ 508
- 7 Bell J H, Schairer E T, Hand L A, Mehta R D. *Annu Rev Fluid Mech*, 2001, 33(1): 155 ~ 206
- 8 Schreivogel P, Paniagua G, Bottini H. *Exp Therm Fluid Sci*, 2012, 39: 189 ~ 197
- 9 Bitter M, Hara T, Hain R, Yorita D, Asai K, Kähler C J. *Exp Fluids*, 2012, 53(6): 1737 ~ 1749
- 10 Zhou Q, Xiong J, Chen L S, Ma H, Tao Y. *Procedia Eng*, 2012, 31: 1160 ~ 1167
- 11 Fang S, Long S R, Disotell K J, Gregory J W, Semmelmayr F C, Guyton R W. *AIAA J*, 2012, 50(1): 109 ~ 122
- 12 Liu T, Sullivan T P. *Pressure and Temperature Sensitive Paints*, Berlin: Springer, 2005. 1 ~ 6
- 13 Basu B J, Thirumurugan A, Dinesh A R, Anandan C, Rajam K S. *Sensor Actuat B: Chem*, 2005, 104(1): 15 ~ 22
- 14 Fujiwara Y, Ishikawa Y, Amao Y. *Nippon Kagaku Kaishi*, 2002, (2): 261 ~ 264
- 15 Shi L F, Li B, Yue S M, Fan D. *Sensor Actuat B: Chem*, 2009, 137(1): 386 ~ 392
- 16 Basu B J, Rajam K S. *Sensor Actuat B: Chem*, 2004, 99(2): 459 ~ 467
- 17 Xu W, Schmidt R, Whaley M, Demas J N, DeGraff B A, Karikari E K, Famer B A. *Anal Chem*, 1995, 67(18): 3172 ~ 3180
- 18 Denny Kamaruddin H, Koros W J. *J Membrane Sci*, 1997, 135(2): 147 ~ 159
- 19 Lakowicz J R. *Principle of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed. Maryland: Spring, 2009. 278 ~ 286
- 20 Demas J N, DeGraff B A, Coleman P B. *Anal Chem*, 1999, 71(23): 793A ~ 800A
- 21 Smoluchowski M V. *Z Phys Chem*, 1917, 92(9): 129 ~ 168
- 22 Chu C S, Lo Y L. *Sensor Actuat B: Chem*, 2007, 124(2): 376 ~ 382
- 23 Kameda M, Seki H, Makoshi T, Amao Y. *Sensor Actuat B: Chem*, 2102, 171: 343 ~ 349
- 24 Hong H, Zhu L, Wang A F, Lu H W. *Spectrochim Acta A*, 2012, 98: 466 ~ 473
- 25 Demas J N, DeGraff B A, Xu W. *Anal Chem*, 1995, 67(8): 1377 ~ 1380
- 26 Pauly S. *Permiability and Diffusion Data*, *Polymer Handbook*. 3rd ed. Brandrup J, Immergut E H. New York: John Wiley & Sons, 1989. VI-435 ~ 449
- 27 Cloyd D R. *Materials Science of Synthetic Membranes*. Washington D C: ACS, 1985. 158 ~ 169

Effect of Polymer Matrix on the Oxygen Pressure Sensitivity of Pressure Sensitive Paints

Guo-wei Yu¹, Zhi-dong Wang¹, Xiao-zhong Qu², Yi Shi², Bi-qing Jin¹, Zhi-tian Liu^{1*}, Xi-gao Jin^{2*}

(¹ School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

(² S