

文章编号:1674-2869(2015)03-0042-07

# 高分子基质和光学-氧压敏感涂料性能的关系

王志栋<sup>1,2</sup>,金毕青<sup>1</sup>,李亚庆<sup>1,2</sup>,杨 鹏<sup>2</sup>,史 焱<sup>2</sup>,刘治田<sup>1\*</sup>,陈柳生<sup>2\*</sup>

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

**摘 要:** 基于氧对荧光的淬灭作用,由荧光探针和高分子基质组成的氧压敏感涂料(PSP),是用于风洞测量空气动力学模型表面空气压力分布的新型压力传感器. 研究荧光探针和高分子基质对 PSP 压力灵敏度的影响,可以为提高压力传感器的测量精度提供导向. 实验将聚甲基苯基硅氧烷、三氟氯乙烯-醋酸乙烯酯、聚二甲基硅氧烷和聚甲基氟丙基硅氧烷分别与茚丁酸(PYB)和 N,N,N',N'-四甲基联苯胺(TBD)两种荧光探针共混,观察其荧光发射的氧淬灭作用. 结果表明, PYB 在上述聚合物中的氧淬灭灵敏度和响应时间随聚合物的透氧性而变化,属于扩散控制机理;在氮-氧转换时荧光淬灭时间响应也与聚合物的氧透过率一致;而 TBD 与 4 种聚合物的相互作用导致荧光发射光谱不同程度的位移,即 TBD/聚合物体系的氧淬灭灵敏度与探针-聚合物的相互作用相关,而聚合物的氧透过率影响不明显.

**关键词:** 压力敏感涂料; 荧光探针; 高分子基质; 扩散控制机理; 响应时间

**中图分类号:** G633.8, TQ63

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 03. 009

## 0 引 言

20 世纪 80 年代新发展的光学-氧压敏感功能涂料(Pressure Sensitive Paint, PSP)是一种基于发光猝灭的新型光学传感器,提供了以非接触方式测量表面全域压力分布的方法<sup>[1-10]</sup>. 将含光致发光探针的光学-氧压敏感功能材料在模型表面成膜,在特定波长激发光的照射下,可发出荧光或磷光,其发光强度或激发态寿命可被氧猝灭,即其发光强度与氧浓度-压力场场强相关,从而使这种光学-氧压敏感功能材料具有类似压力传感器的特点<sup>[11-13]</sup>. 由高分辨率数字式 CCD 摄取模型表面发光强度的图像,通过计算机图像处理,可获得被测表面全域的压力分布,即光学压力测量技术(Optical Pressure Measurement, OPM),它被视为 21 世纪最具发展潜力和应用前景的实验流体力学技术之一<sup>[11-14]</sup>.

光学-氧压敏感功能材料组成中的高分子,不仅仅起成膜和基质材料的作用. 由于高分子必须经历对氧的吸附、溶解和扩散过程,氧分子才能与分布在高分子内的激发态探针分子发生有效碰撞而猝灭发光,所以高分子对氧的透过率对荧光猝灭性能十分关键<sup>[15]</sup>. 此外,探针分子在固体高分子材料中的分布状态,即这类多组分材料的聚集态结构,

涉及高分子-探针分子的相互作用、相容性或迁移性等,也直接影响材料的氧猝灭性质,即 PSP 测量结果. 最近的研究还注意到,高分子与探针分子的相互作用,有些情况下会改变探针分子(或聚集体)的电子状态,导致荧光发射光谱以及氧猝灭效率的变化<sup>[16-18]</sup>. 在 PSP 功能材料的设计中,较多研究集中在探针材料;对高分子材料的选择,则主要在其透氧性能方面<sup>[16-23]</sup>,如 Amao 从增加 Si 原子上取代基运动的自由体积以提高透氧性能而合成了聚 1-三甲基硅-1-丙炔等,这类高分子的氧透过系数很高<sup>[16-17]</sup>. 而对高分子与探针分子间相互作用如何影响 PSP 对发射光氧猝灭性的研究尚少见报导. 本文用几种分子结构不同的高分子和发光探针为例,对高分子结构与荧光的氧猝灭行为的本质进行探讨,发现高分子基质在 PSP 结构-性能研究中是很重要和值得关注的方面.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

成膜材料:聚甲基苯基硅氧烷(PMPS,苯基取代相对摩尔含量 8%),上海树脂厂;三氟氯乙烯-醋酸乙烯酯(FAc)/醋酸乙酯(体积分数 50%),三爱富中昊化工新材料有限公司;聚二甲基硅氧烷

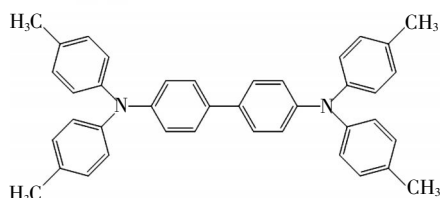
收稿日期:2015-03-03

基金项目:国家自然科学基金(51003080);湖北省青年科技晨光计划(2014.5);武汉市应用基础研究(2015010101010018);武汉市软科学研究计划(2015040606010250)

作者简介:王志栋(1989-),男,湖北荆门人,硕士研究生.研究方向:功能高分子材料.\* 通信联系人

(PDMS)和聚甲基氟丙基硅氧烷(FSi),上海市氟材料研究所。

荧光探针:1-芘丁酸(1-pyrenebutyric acid, PYB),购于 Sigma Aldrich 公司;N,N,N',N'-四甲基联苯胺(N,N,N',N'-tetrakis(p-tolyl)benzidine, TBD),购于 TCI,结构如下:



## 1.2 光学-氧压敏感功能材料膜的制备

将一定量的 PYB 溶解在丙酮/甲苯(体积比 2:1)混合溶剂中,TBD 溶解在甲苯中,配制浓度为  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 的溶液,将 1.0 g 带端羟基的 PDMS,或 PMPS,或 FSi,或 FAc 溶于 1.5 mL 探针分子的甲苯溶液,除了 FAc 外,均另加少量交联剂正硅酸乙酯和催化剂锡化合物.搅拌均匀后,在载玻片上涂膜.薄膜在室温暗固化 24 h 后避光储存。

## 1.3 荧光光谱测定

荧光光谱在 Hitachi 4500 荧光谱仪上测量,激发光源为 150 W 氙弧灯,激发波长 340 nm,激发和发射狭缝分别为 2.5 nm. 样片固定在固体架上,为排除散射光的干扰应以与样片法线方向成  $30^\circ$  反射角测定样片的表面荧光发射谱. 在测量氧敏感性时,将石英池密封,用两支导气管分别导入和导出氧气和氮气的混合气体.其中氧气的体积分数从 0 到 100%,通过改变氧气和氮气的流量来控制.石英池中的气压保持在 1 bar.在向石英池内通气 5 min 后开始测量荧光强度。

## 1.4 响应速度实验

氧压传感器对氧气和氮气的响应速度在 Hitachi F4 500 荧光光谱仪上测量.实验装置如图 1 所示。

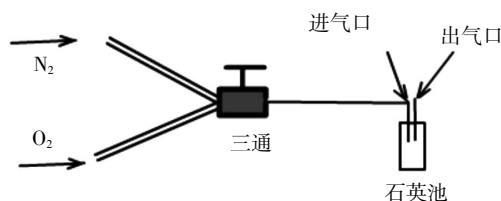


图1 氧-氮切换响应时间测定设备

Fig.1 Equipment for response time measurement from  $O_2$  to  $N_2$  or from  $N_2$  to  $O_2$

将样片固定于用橡胶塞封口的石英池的对角线上,两支穿透橡胶塞的针头分别用来导入和导出气体.用三通在氧气和氮气之间切换,以测定氧传感器对氧气和氮气的响应时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高分子结构与扩散控制氧猝灭

气体在无孔高分子膜的透过作用,首先是气体分子在表面的吸附和溶解,然后在浓度或压力梯度作用下,在膜内扩散.从亨利定律和 Fick 扩散定律可得到透过速率  $J$  和透过系数  $P$  之间关系:

$$J = P \frac{(p_1 - p_2)}{l} \quad (1)$$

$$P = SD \quad (2)$$

式中  $S$  和  $D$  分别为气体在分子中的溶解度系数和扩散系数; $p_1 - p_2$  为压力差, $l$  为透入深度.氧分子体积非常小( $10^{-1}$  nm 数量级),在无孔高分子膜中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, $P$  与高分子的堆砌密度、链间相互作用和分子运动性质有关.另一方面,如果高分子上导入或添加对氧有较大溶解度的基团(如含氟基团)或物质,则能大大增加高分子对气体的溶解度,也就使  $J$  和  $P$  增大.聚硅氧烷类高分子的玻璃化转变温度  $T_g$  很低,室温下为高弹态,有较大的自由体积,氧在聚硅氧烷类高分子中的  $P$  和  $D$  在各类高分子中均属前列,因此是光学-氧压敏感高分子功能材料中常用的聚合物材料。

另外,扩散到膜内的氧分子若与激发态荧光探针分子发生碰撞,则产生荧光猝灭,膜内氧浓度  $[O_2]$  正比于  $S_{O_2}$  和氧压  $p_{O_2}$ :

$$[O_2] = S_{O_2} \times p_{O_2} \quad (3)$$

若发光的氧猝灭是扩散控制过程,猝灭速度常数  $K_q$  与扩散控制速度常数  $K_d$  和有效猝灭几率  $\alpha$  有关联,而  $K_d$  正比于氧在分子中的扩散系数  $D_{O_2}$  及氧和探针分子碰撞半径  $\sigma$ :

$$K_q = \alpha K_d = \frac{4\pi N \sigma D}{1000} \quad (4)$$

将(4)代入 Stern-Volmer 公式,则得<sup>[14]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} &= 1 + K_{sv} [O_2] = 1 + K_q \tau_0 [O_2] = \\ &= 1 + \frac{4\pi N \sigma \alpha \tau_0 \times D_{O_2} \times S_{O_2} \times p_{O_2}}{1000} = \\ &= 1 + \frac{4\pi N \sigma \alpha \tau_0 P \times p_{O_2}}{1000} \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)中  $K_{SV}$  为  $S-V$  常数,  $\tau_0$  为无猝灭剂时的荧光寿命. 上式表明, 若不考虑高分子与荧光探针分子间的相互作用, 在相同的氧分压条件下, 荧光猝灭效率决定于氧在聚合物中的透过系数  $P$ .

用 4 种性质不同的高分子即聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)、三氟氯乙烯-醋酸乙烯酯(FAc)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚甲基氟丙基硅氧烷(FSi)分别与茚丁酸(PYB)制备 PSP, 在相同的条件下观察它们的氧猝灭作用. 图 2 是 PYB/PDMS 在不同氧浓度下的荧光光谱图, 在其它聚合物中的荧光光谱图与此相同, 结合表 2 发射峰参数, 均表明上述聚合物没有改变 PYB 发射谱的基本特征; 从图中可清楚地观察到氧对单体荧光(370 nm)和激基缔合物荧光(460 nm)的猝灭作用. 图 3 是 PYB 和上述四种聚合物组成的 PSP 的 Stern-Volmer 图, 图上显示荧光强度-氧猝灭都成很好的线性关系, 表明荧光探针在聚合物中的分布是均匀的, 但其斜率  $K_{SV}$ , 即氧猝灭灵敏度有明显差别, 和这 4 种高分子的氧透过系数变化呈相同规律(表 1). PDMS 由于两个甲基的内旋转自由度极大, 同时  $T_g$  也最低, 氧的透过系数  $P$  最大, 所以氧猝灭灵敏度( $K_{SV}$ )最大; 而 PMPS 分子链上与硅原子相连的部分甲基被苯基取代, 导致  $P$  值减小, 所以氧猝灭灵敏度依次减小; FAc 在室温下已接近玻璃态, 内旋转自由度最小, 氧透过系数  $P$  也最小, 氧猝灭灵敏度( $K_{SV}$ )最小, 它们的  $K_{SV}$  变化趋势与式(5)一致. 从表 2 还可知, PYB 在 PDMS、PMPS、FSi 和 FAc 聚合物中的最大荧光发射峰分别在 464 nm、464 nm、464 nm 和 462 nm, 表明茚丁酸与 4 种高分子之间的相互作用在荧光氧猝灭过程中不占主导地位, 而氧在聚合物中的透过系数  $P$  在荧光的氧猝灭过程中起决定作用, 符合扩散控制机理.

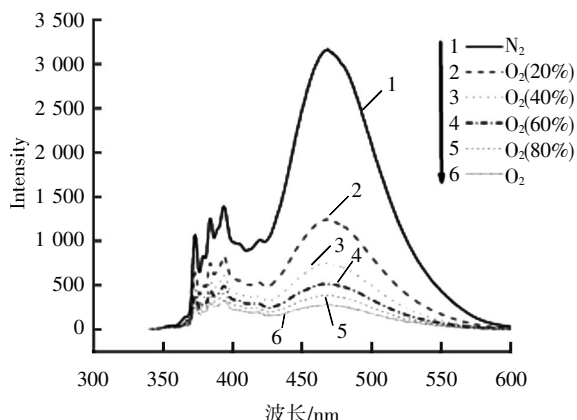


图 2 PYB/PDMS 荧光发射的氧猝灭, 激发波长: 320 nm

Fig.2 Oxygen quenching of the fluorescence emission for PYB/PDMS film excited at 320 nm.

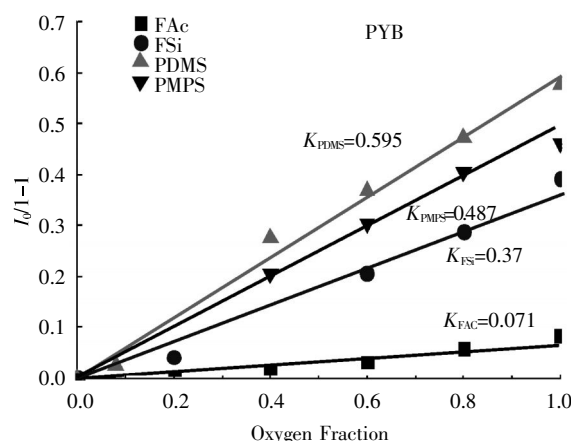


图 3 PYB/高分子膜的 Stern-Volmer 图

Fig.3 Stern-Volmer plots of PYB within various polymers

## 2.2 高分子与探针相互作用对氧猝灭的影响

图 4 为 TBD/PDMS 的氧猝灭荧光光谱图, TBD 在其它聚合物中的荧光光谱均相同. 从图可以看出与上节结果的差别. 首先, 图 4 上未观察到激基缔合物荧光峰, 这可能因为 TBD 的空间构型不利于形成激基缔合物, 也可能 TBD 与高分子间的特殊相互作用所致. 图 5 为 TBD 与上述 4 种高分子成膜后的 Stern-Volmer 图, 其 Stern-Volmer 系数  $K_{SV}$ (表 1), 即氧猝灭灵敏度与高分子的氧透过系数变化规律正好相反, 所以与图 3 的结果也正好相反, 在 FAc 中的猝灭灵敏度最大, 而在 PDMS 中的最小, 与扩散控制的氧猝灭不符合. 我们可从分子结构、发射光谱位移变化推测, 这是由于 TBD 分子中的氮有孤对电子, 从共轭效应而言, 是供电子基团, 同时, TBD 苯环上的甲基从诱导效应而言是斥电子基团, 两者都使苯环上的电子云密度增加, 和 PYB 上酰基的(吸电子基团)相反, 酰基使苯环上的电子云密度降低. 所以, TBD 在 PDMS、PMPS、FSi 和 FAc 聚合物中的最大荧光发射峰分别在 394 nm、397 nm、398 nm 和 401 nm, 一般而言, 芳香环上的极性基团对其所处的周围环境较敏感, 发射光谱随环境极性的增加而红移, 从表 1 和表 2 可以发现: TBD 在 PDMS、PMPS、FSi 和 FAc 聚合物中的荧光发射光谱位移顺序和氧猝灭灵敏度变化顺序与聚合物的极性顺序基本一致, 说明这一组 PSP 的氧猝灭行为的差别由探针和聚合物环境相互作用起主导作用, 而不是氧的控制扩散机理起主导. 这一结果启示高分子基质与探针分子的相互作用对光学-氧压敏感材料性质是十分重要的, 并有待于今后深入研究. 例如将荧光发色团链接在高分子上, 可能会直接调节发色团的电子能态和高分子的性质.

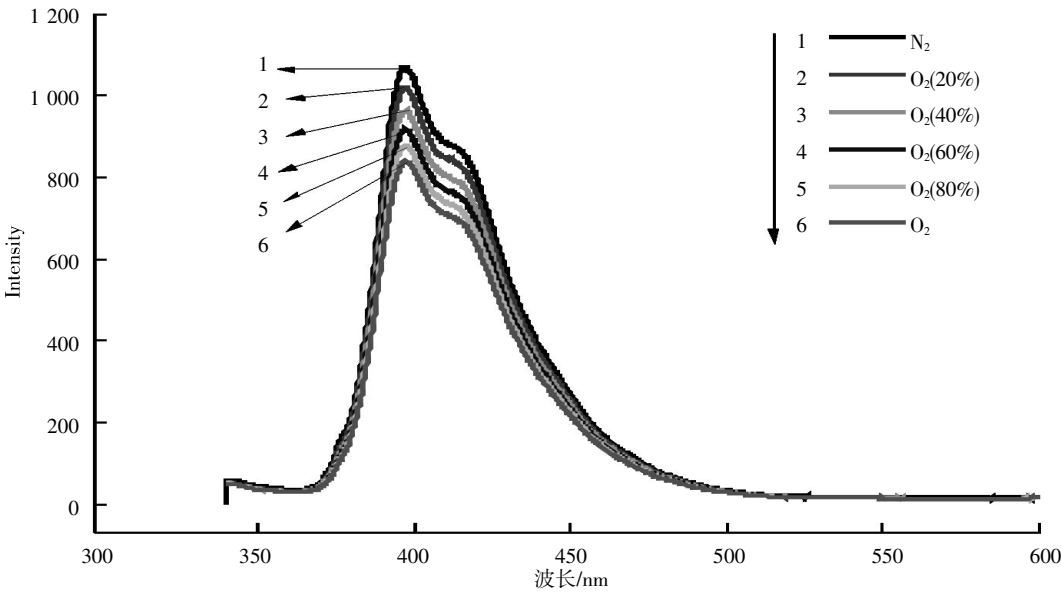


图 4 TBD/PDMS 荧光发射的氧猝灭,激发波长:320 nm

Fig.4 Oxygen quenching of the fluorescence emission for TBD/PDMS film excited at 320 nm

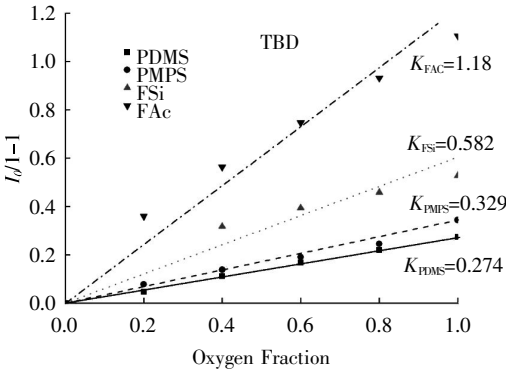


图 5 TBD/高分子膜的 Stern-Volmer 图

Fig.5 Stern-Volmer plots of TBD within various polymers

表 1 PYB 和 TBD 在不同高分子中的氧猝灭灵敏度

Table 1  $K_{SV}$  values for PYB and TBD within various polymers

Polymer Matrix	$K_{SV}$ for PYB	$R^2$ for PYB	$K_{SV}$ for TBD	$R^2$ for TBD
PDMS	0.595	0.954	0.274	0.991
PMPS	0.487	0.992	0.329	0.982
FSi	0.37	0.973	0.582	0.935
FAc	0.071	0.989	1.18	0.914

表 2 PYB 和 TBD 在不同高分子中的荧光发射峰值,激发波长:340 nm

Table 2 Fluorescence emissions of PYB and TBD within various polymers excited at 340 nm

Polymer Matrix	Emissions for PYB/nm	Emission for TBD/nm
PDMS	376, 396, 464	394
DMPS	376, 397, 464	397
FSi	376, 396, 464	398
FAc	376, 397,462	401

2.3 高分子结构与氧猝灭时间响应

时间响应定义为样品周围的气体在纯氧气或纯氮气之间切换时荧光强度达到稳定值所需的时间.在实际应用中,氧传感器对环境氧气浓度变化的时间响应是重要的性能参数,对氧气浓度变化响应快的氧传感器可用于氧气浓度瞬间变化的实时检测.本节研究了同一种苊探针在不同高分子基质中组成的氧敏感膜从纯氮气到纯氧气和从纯氧气到纯氮气的响应时间.

将苊丁酸(PYB)分别与上述四种高分子,即聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)、三氟氯乙烯-醋酸乙烯酯(FAc)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚甲基氟丙基硅氧烷(FSi)分别与苊丁酸(PYB)混合成膜,用氮-氧转换的方法测量它们对氧猝灭时间响应的影 响,如图 6 和表 3 所示.如前面所述,苊丁酸在上述四种高分子中的氧猝灭主要决定于氧在膜中的扩散速度  $P$ ,在 PDMS 中 PYB 的  $P$  值高达  $367\text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}\times\text{cm}^{-2}/\text{s}[\text{kPa}]$ ,对于含苯基、氟丙基的聚硅氧烷,其氧的  $P$  值依次下降;而三氟氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物对氧的  $P$  值仅为 PDMS 的  $1/1\ 000^{[24]}$ ,即  $P_{\text{PDMS}}>P_{\text{PMPS}}>P_{\text{FSi}}>P_{\text{FAc}}$ ,对照表 3 看出,无论从氮到氧,或氧到氮的转换,对于 PYB 而言几种高分子的时间响应,呈现随  $P$  值下降而明显上升的规律,如从氮到氧的转换,在 PDMS、PMPS、FSi 和 FAc 聚合物中的时间响应分别为 1.3、2.8、7.6 和 39.4 s,从氧到氮的转换,也是相同规律.这说明对于 PYB/四种高分子体系而言,氧猝灭符合扩散控制猝灭机理.上述结果也表明高分子基材对

光学-氧压敏感涂层的氧猝灭响应时间有很大影响.从表 3 和图 5 也可看出,从氧到氮的转换,含氟材料的时间响应较不含氟材料要慢得多,这可能与氧在含氟材料中的溶解度参数较高有关.

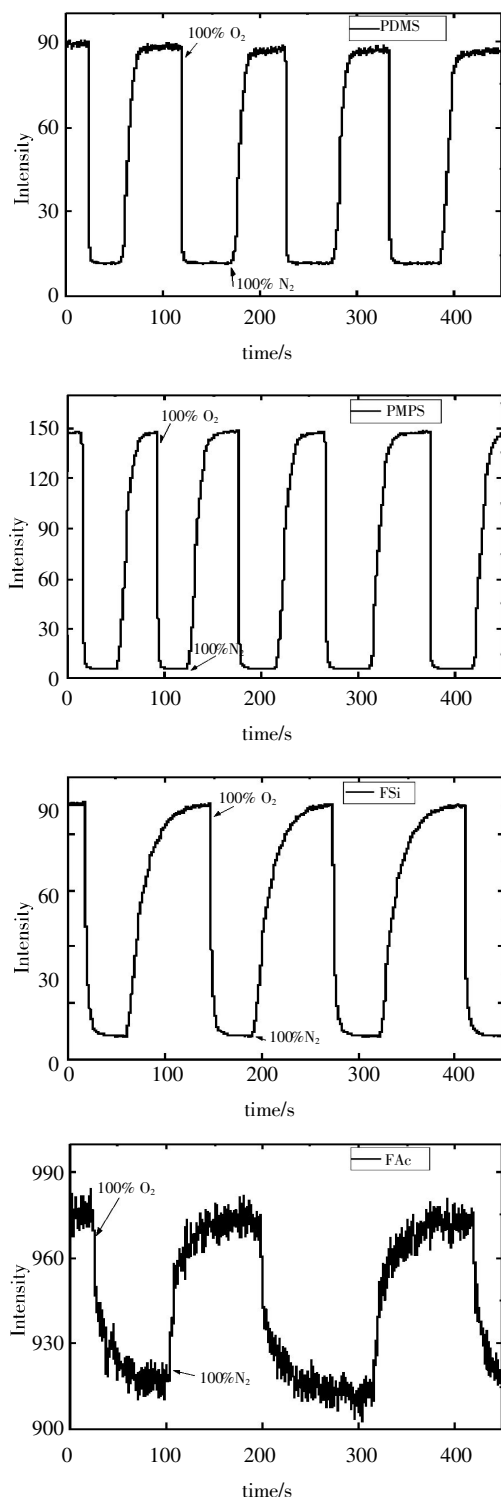


图 6 氮-氧转换时 PYB / PDMS、PYB/PMPS、PYB/FSi、PYB/FAc 膜相对发光强度变化的时间响应

Fig.6 Time dependence of relative luminescence intensity changes for PYB/PDMS, PYB/PMPS, PYB/FSi and PYB/FAc films switching between 100% nitrogen and 100% oxygen

表 3 由 PYB 和各中高分子组成的敏感膜从  $N_2$  到  $O_2$  和从  $O_2$  到  $N_2$  的响应时间

Table 3 Response times for PYB/PPMS, PYB/PMPS, PYB/FSi and PYB/FAc films switching between 100% nitrogen and 100% oxygen

Polymer Matrix	tims( $N_2$ to $O_2$ )/s	tims( $O_2$ to $N_2$ )/s
PDMS	1.3	18.0
PMPS	2.8	22.3
FSi	7.6	47.4
FAc	39.4	50.2

### 3 结 语

高分子基质的结构、高分子-探针分子的相互作用对 PSP 的氧猝灭灵敏度有明显影响. 从非极性、高氧透过率的 PDMS 到有强电负性基团的含氟高分子 (FSi 和 FAc), 用两种探针-茚丁酸 (PYB) 和 N,N,N',N'--四甲基苯基联苯胺 (TBD) 进行比较, 发现 PYB 在这些高分子中的氧猝灭灵敏度符合扩散控制机理, 高氧透过率的高分子有利于获得高氧猝灭性能, 而探针和高分子之间的相互作用的影响未起主导作用; 但上述高分子和探针分子 TBD 的相互作用在氧猝灭过程中起主导作用, 其氧猝灭灵敏度 ( $K_{sv}$ ) 与其荧光发射峰位移规律一致, 而与 PYB 的变化规律相反.

从氧猝灭响应时间测定结果看出, 扩散控制氧猝灭过程的响应时间决定于氧在分子中的透过系数  $P$ , 即氧透过系数高的高分子, 其氧猝灭响应时间也短, 这对高分子基质材料与响应时间关系, 以及制备快速响应光学-氧压测量材料有重要启发.

### 致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、武汉工程大学对本研究的资助!

### 参考文献:

- [1] BELL J H, SCHAIRER E T, HAND L A, et al. Surface pressure measurements using luminescent coatings [J]. Annu Rev Fluid Mech, 2001, 33(1): 155-206.
- [2] HIRD K, JULIANO T J, GREGORY J W, et al. Study of unsteady surface pressure on a turret via pressure-sensitive paint [C]//44th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference. Reston VA: the American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013: AIAA-2013-3135.
- [3] GORDEYEV S, DELUCCA N, JUMPER E, et al. The comparison of unsteady pressure field over flat- and conformal-window turrets using pressure sensitive paint

- [C] //44th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference. Reston VA: the American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013;AIAA- 2013-3137.
- [4] WONG O D, WATKINS A N, GOODMAN K Z, et al. Blade tip pressure measurements using pressure sensitive paint [C]//American Helicopter Society 68th Annual Forum and Technology Display. Hampton VA: the National Aeronautics and Space Administration, 2012;NF1676L-13553.
- [5] FANG S, LONG S R, DISOTELL K J, et al. Comparison of unsteady pressure-sensitive paint measurement techniques [J]. AIAA Journal, 2012, 50(1):109-122.
- [6] PENG D, JENSEN C D, JULIANO T J, et al. Temperature-compensated fast pressure-sensitive paint [J]. AIAA Journal, 2013, 51(10):2420-2431.
- [7] NAKAKITA K. Unsteady pressure measurement on NACA0012 model using global low-speed unsteady PSP technique [C]//41st AIAA Fluid Dynamics Conference and Exhibit. Reston, VA: Published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2011;AIAA- 2011-3901
- [8] OKABE T, MIYAZAKI T, SAITOH K, et al. Unsteady pressure distribution on a fluttering airfoil using motion-capturing PSP system [C]//44th AIAA Thermophysics Conference. Reston, VA: the American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013;AIAA - 2013-3014
- [9] MCMULLEN R M, DAVID P. Huynh, GREGORY J W, et al. Dynamic calibrations for fast-response porous polymer/ceramic pressure-sensitive paint [C]// AIAA Ground Testing Conference. Reston, VA: Published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013;AIAA 2013-3123
- [10] TANI T, ISHIKAWA H, SAKAUE H. Response time characterization of polymer-ceramic pressure-sensitive paint for short duration testing and unsteady aerodynamic measurements[C]//AIAA Ground Testing Conference. Reston, VA: Published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013;AIAA- 2013-3126.
- [11] 李国帅,范召林,马护,等. 基于 Stern-Volmer 关系式的压力敏感涂料特性研究[J].实验流体力学, 2012, 26(3):76-80.
- LI G S, FAN Z L, MA H, et al. Theoretical study of pressure-sensitive paint technique based on Stern-Volmer relation [J]. Journal of Experiments in Fluid Mechanics, 2012, 26(3):76-80.(in Chinese)
- [12] 李国帅,周强,刘祥,等.压力敏感涂料特性及其校准技术实验研究[J].航空学报,2013,34(2):227-234.
- LI G S, ZHOU Q, LIU X, et al. Experimental research of pressure sensitive paint performance and calibration technique[J]. Acta Aeronautica ET Astronautica Sinica, 2013, 34(2):227-234.(in Chinese)
- [13] 郑立新,郝重阳,周强,等.光学压力敏感涂料测量技术综述 [J]. 海军航空工程学院学报,2010,25(3): 349-352.
- ZHENG L X, HAO C Y, ZHOU Q, et al. Summary of the optical pressure sensitive paint measurement technique[J]. Journal of Naval Aeronautics and Astronautical University,2010,25(3):349-352.(in Chinese)
- [14] 金毕青,贾德民,史义,等.酞菁配合物掺杂对硅/硅树脂材料光学-氧猝灭特性的影响[J].化学学报, 2008, 66(10): 1168-1172.
- JIN B Q, JIA D M, SHI Y, et al. Effect of phthalocyanine coordination compound doping on the luminescent oxygen quenching of pyrene/polysilicone coatings[J]. Acta Chim Sinica,2008,66:1168-1172. (in Chinese)
- [15] BASU B J, THIRUMURUGAN A, DINESH A R, et al. Optical oxygen sensor coating based on the fluorescence quenching of a new pyrene derivative [J]. Sens. Actuator B. 2005, 104(1): 15-22.
- [16] BASU B J, RAJAM K S. Comparison of the oxygen sensor performance of some pyrene derivatives in silicone polymer matrix [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 99(2): 459-467.
- [17] AMAO Y, OKURA I, SHINOHARA H, et al. An optical sensing material for trace analysis of oxygen. Metalloporphyrin dispersed in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) film [J]. Polymer Journal, 2002, 34(6): 411-417.
- [18] FENG Y, CHENG J H, ZHOU L, et al. Ratiometric optical oxygen sensing: a review in respect of material design [J]. Analyst, 2012, 137(21): 4885-4901.
- [19] WANG X D, CHEN H X, ZHAO Y, et al. Optical oxygen sensors move towards colorimetric determination [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29(4): 319-338.
- [20] CHU C S, LO Y L. Ratiometric fiber-optic oxygen sensors based on sol-gel matrix doped with metalloporphyrin and 7-amino-4-trifluoromethyl coumarin [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 134(2): 711-717.
- [21] SUN H Y, GUO H M, WU W T, et al. Coumarin phosphorescence observed with N<sup>3</sup>N<sup>6</sup>Pt(II) bisacetylide complex and its applications for luminescent oxygen sensing and triplet-triplet-annihilation based upconversion [J]. Dalton Trans, 2011, 40:7834.

- [22] LIU Y H, LI B, CONG Y, et al. Optical oxygen sensing materials based on a novel dirhenium (I) complex assembled in mesoporous silica [J]. Journal of Luminescence, 2011, 131(4): 781–785.
- [23] ZHOU X F, SU F Y, TIAN Y Q, et al. Platinum (II) porphyrin-containing thermoresponsive poly (N-isopropylacrylamide) copolymer as fluorescence dual oxygen and temperature sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 159(1): 135–141.
- [24] BRANGRUP J, IMMERGUT E H, GRULKE E A. Polymer Handbook[M]. 3rd. Pauly, S. New York, Wiley, 1989:435.

## Relationship between polymer matrix and properties of pressure sensitive paints

WANG Zhi-dong<sup>1,2</sup>, JIN Bi-qing<sup>1</sup>, LI Ya-qing<sup>1,2</sup>, YANG Peng<sup>2</sup>, SHI Yi<sup>2</sup>,  
LIU Zhi-tian<sup>1</sup>, CHEN Liu-sheng<sup>2</sup>

1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** Based on oxygen luminescence quenching, pressure sensitive paints (PSP) composed of luminescence probes and polymer matrix is a kind new functional material, which has been applied to the measurements of surface pressure distribution in experimental hydromechanics. The effect of luminescence probes and polymer matrix for pressure sensitivity can provide a theoretical basis for improving the measurement accuracy of the pressure sensor. In this presentation, the luminescence probes of pyrenebutyric acid (PYB) and tetrakis (p-tolyl)benzidine (TBD) were composed within polymethylphenylsiloxane, trifluorochloroethylene-vinyl acetate copolymer, polydimethylsiloxane and polymethyltrifluoro-propylsiloxane, respectively, and then the oxygen quenching behaviors of the luminescent emissions for the PSPs were observed quantitatively by using the fluorescence spectroscopy. It is found that the Stern-Volmer bimolecular quenching constant, KSV, and response time depended on oxygen permeability of the polymers for PYB/polymer films, corresponding to a diffusion-controlled mechanism. Otherwise, the interaction between TBD and the polymer matrix caused the emission shift in the emission spectra, i.e. charge-transfer takes place in the PSPs and here KSV depended on their electric state of the composites, it means the oxygen quenching of the TBD/polymer PSPs followed a charge-transfer controlled mechanism.

**Keywords:** pressure sensitive paints; luminescence probe; polymer matrix; diffusion-controlled mechanism; response time

本文编辑: 龚晓宁