

# Oxygen Quenching of the Pyrene-Based Pressure Sensitive Paints

Rong-sheng Yu, Hua Yan, Jian-xian Qiao, Zi-di Gu

Dept. of Chemistry and Material Eng., LEU, ChongQing 401131, China  
yurs1234@163.com

**Abstract:** This thesis used the pyrene-based pressure sensitive paints as the experimental object, fluorescence characteristics were measured by fluorophotometer, fluorescence characteristics and oxygen quenching coefficient were studied on different concentrations of pressure sensitive paints. The results showed that the fluorescence intensity in Monomer Emission(ME) was radually weakened with the increase of the concentration of pyrene in paint, but the fluorescence intensity in Excimer Emission(EE) was gradually increased. Oxygen quenching coefficient is low in the pyrene-based paints, it can reach its highest value at 20% when the concentration of pyrene in paint is 30mM.

**Keywords:** pyrene; optical pressure sensitive paint; luminophor; oxygen quenching

## 基于芘的荧光压敏涂料氧猝灭特性\*

余荣升, 晏 华, 乔建仙, 顾子迪

中国人民解放军后勤工程学院 化学与材料工程系, 重庆 401131  
yurs1234@163.com

**摘 要:** 本文以芘为原料制备的荧光压敏涂料为研究对象, 采用荧光分光光度计测定了它们的荧光特性, 考察不同浓度下压敏涂料的荧光特性及氧猝灭系数。结果表明: 随着涂料中芘浓度的升高, 位于ME区的荧光强度逐渐减弱, 位于EE区的荧光强度逐渐升高。芘在涂料中的氧猝灭系数较低, 当涂料中芘浓度为30mM(mmol/L)时涂料的氧猝灭系数达最高为20%。

**关键词:** 芘; 荧光压敏涂料; 荧光分子; 氧猝灭

## 1 引言

基于氧猝灭原理的压敏涂料测压技术为飞行器空气动力学实验研究提供了一个革新的技术[1-8]。与传统测压技术相比, 可获得大范围连续的压力数据, 克服预埋传感器对飞行表面的影响, 节省了成本和时间。自八十年代以来, 光学压敏涂料测压技术得到了各国科学家的关注和推进, 俄罗斯、美国及印度等国一直致力于这个新的压力测量技术的研究[9,10]。近几年来, 光学压敏涂料测压技术的应用范围逐渐扩大, 技术也得到不断改进, 充分显示出其强大的生命力。芘和芘类衍生物由于荧光寿命长、温衰小、量子产率和氧猝灭系数高, 其作为氧传感器广泛地应用于压敏涂料测压技术中。

\*基金项目: 后勤工程学院学术创新基金资助项目(YZ05-43501)  
作者简介: 余荣升(1976-), 男, 河南信阳人, 在读博士, 讲师, 主要从事高分子材料和功能涂料研究。

本文以芘为原料制备的压敏涂料为研究对象, 采用荧光分光光度计测定了它们的荧光特性, 考察不同浓度下压敏涂料的荧光特性及氧猝灭系数。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料和试剂

芘(Pyrene, 分析纯, Fluka公司)、甲苯、有机硅胶(9801型, 重庆一油漆厂)、环氧白色铝板、纯氮、纯氧。

### 2.2. 仪器表征

采用日立 F-2500 荧光分光光度计测定芘荧光分子在溶液及涂料中的荧光光谱。配制了芘的甲苯溶液, 测定出溶液的激发光谱、发射光谱; 配制芘各浓度的涂料, 测定出其在空气、氮气、氧气三种状态下的荧光光谱, 考察涂料的氧猝灭。以通入氮气、氧气前后的发射光谱中峰高的变化, 用公式:  $(I_{N_2} - I_{Air}) / I_{N_2} \times 100\%$  或  $(I_{N_2} - I_{O_2})$

$I_{N_2} \times 100\%$  计算芘在溶液及涂料中的氧猝灭。

### 2.3. 压敏涂料的制备

分别配制10mM、20mM、30mM、40mM、100mM 芘的甲苯溶液浓度梯度，在室温下按照1g有机硅胶(9801)：5ml芘的甲苯溶液进行混合，然后将芘的混合液用浸涂的方式涂布于厚0.3mm、长宽5cm×3cm事先处理好的环氧白色铝板上，室温干燥24小时。本研究选用的9801型有机硅胶是由重庆一油漆厂提供，铝板的预处理是用一种商用环氧基白色喷漆预涂表面，给发光膜提供一个白色背景。由于白色背景物不吸发射光，同时它能将发射光反射回去，可显著提高膜的发光强度，发光膜的厚度一般控制在30~40 μm。

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 芘在溶液中的荧光特性

采用日立F-2500荧光分光光度计测定芘荧光分子在溶液中的荧光光谱。配制了浓度为2mM芘的甲苯溶液，测定出芘在溶液中的激发光谱及发射光谱，然后往石英皿中通入纯氮5min，立即测量其在溶液中的发射光谱。以通入氮气前后的发射光谱中峰高的变化，用公式：

$(I_{N_2} - I_{Air}) / I_{N_2} \times 100\%$  计算芘在溶液中的氧猝灭系数，如图1示：

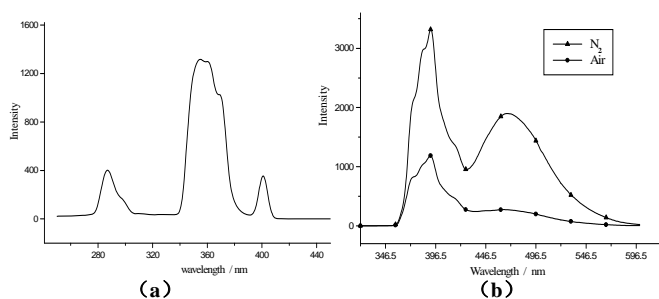


Figure 1. Excitation and emission spectra of pyrene in toluene, (a) Excitation spectra of pyrene; (b) Emission spectra of pyrene

图 1. 芘在甲苯溶液中的激发光谱及发射光谱, (a) 芘的激发光谱; (b) 芘的发射光谱

从图1(a)可以看出，芘的最大吸收峰波长为354nm。然后用354nm波长的激发光去激发芘产生荧光，分别实验了在充氮与不充氮时发射光谱的荧光特性，由图(b)两处最高峰可知，在393nm处的分子态发射区(Monomer Emission, ME)，芘的氧猝灭系数为：64%；在464nm处的受激态发射区(Excimer Emission, EE)，其氧猝灭系

数为：86%。可见，在464nm处的受激态发射区(EE)有更高的氧猝灭。

### 3.2. 芘在涂料中的荧光特性及氧猝灭系数

采用日立F-2500荧光分光光度计测定芘荧光分子在涂料中的荧光光谱，激发波长采用354nm，分别考察了涂料在空气、氧气、氮气三种状态下的荧光特性，操作如下，将涂料样片裁剪成合适的大小，以对角线的方向插入石英皿中，首先测出涂料在空气状态下的发射光谱，然后往石英皿中通入纯氧3min，在通气状态下测量涂料在纯氧状态下的发射光谱，最后再往石英皿中通入纯氮5min，然后测量涂料在纯氮状态下的发射光谱，最终芘各浓度对应涂料的荧光特性及氧猝灭系数如图2及表1示：

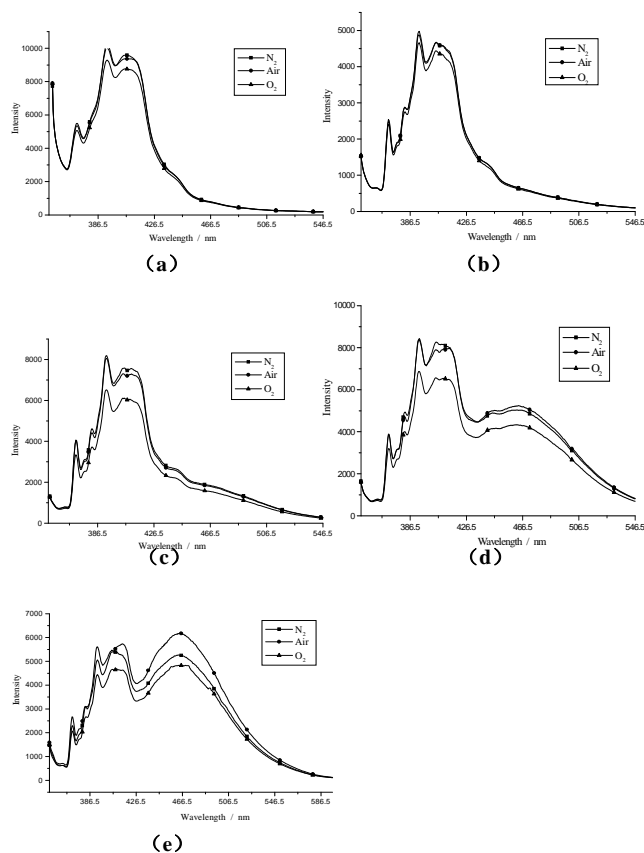


Figure 2. Fluorescence spectra of the pressure sensitive paint with different pyrene concentrations in nitrogen, in air and in oxygen, (a) 10mM; (b) 20mM; (c) 30mM; (d) 40mM; (e) 100mM

图 2. 不同芘浓度下的压敏涂料在氮气、空气、氧气中的荧光特性, (a) 10mM; (b) 20mM; (c) 30mM; (d) 40mM; (e) 100mM

Table 1. The oxygen quenching coefficient of the pressure sensitive paint with different pyrene concentrations

表 1. 不同芘浓度下的压敏涂料的氧猝灭系数

涂料中芘的浓度 (mM)	ME	荧光强度			氧猝灭系数 (%)	
	EE	N2	Air	O2	(IN2-IAir)/ IN2×100	(IN2-IO2)/ IN2×100
	(nm)					
10	393	/	/	9274	/	/
	464	723	714	686	1	5
20	393	4880	4977	4663	-2	4
	464	587	589	560	0	5
30	393	8186	8055	6511	2	20
	464	1781	1737	1500	3	16
40	393	8370	8438	6868	-1	18
	464	4915	5092	4227	-4	14
100	393	5065	5615	4444	-11	12
	464	5250	6165	4835	-17	8

从图2中(a)~(e)这5个涂料片的荧光特性曲线来看,每个片都选取了发射光谱中都存在三个较高的峰,位于ME区的393nm、406nm峰和位于EE区的464nm峰。在较低浓度(10mM、20 mM)时,位于EE区的荧光特性基本不随氧浓度的变化而变化。随着涂料中芘浓度的增加,位于EE区的荧光强度逐渐增大,其曲线逐渐凸起,对应的氧猝灭率也逐渐升高,而位于ME区的荧光强度却随浓度的增加而呈逐渐降低趋势。如表1所示,空气环境和纯氮环境相比较的氧猝灭系数很低,最高也不过3%,而纯氮环境和纯氧环境相比较的氧猝灭系数较高,在芘浓度为30mM时可高达20%。当涂料中芘的浓度达40mM以上后,位于ME区在纯氮中的荧光强度反而比在空气状态下的荧光强度要低,这可能是由于当荧光物质浓度过大时,会产生自猝灭现象导致。

#### 4. 结论

芘在溶液状态下具备很高的氧猝灭系数,当浓度为2mM时,位于分子态发射区393nm处的氧猝灭系数为64%;受激态发射区464nm处的氧猝灭系数为86%。随着涂料中芘浓度的升高,位于ME区的荧光强度逐渐减弱,位于EE区的荧光强度逐渐升高。芘在涂料中的

的氧猝灭系数较低,在空气环境和纯氮环境相比较的氧猝灭系数很低,而纯氮环境和纯氧环境相比较的氧猝灭系数相对较高,在芘浓度为30mM时达到最高为20%,其它浓度下的氧猝灭系数则低于20%。

#### References (参考文献)

- [1]. B.J. Basu, C. Anandan, K.S. Rajam.[J].Sens. Actuators B,2003,94,257-266.
- [2]. C. Anandan, B.J. Basu, K.S. Rajam.[J].European Polymer Journal,2004,40,335-342.
- [3]. B.Zelelow, G. E. Khalil, G. Phelan, et al.[J]. Sensors & actuators B,2003,96,304-314.
- [4]. G. E. Khalil, C. Costin, J. Crafton, et al.[J].Sensors & actuators B,2004,97,13-21.
- [5]. S. Alaruri, T. Bonsett, D. Smith, et al.[J].Optic & lasers in engineering,2001,36,277-287.
- [6]. Yan Hua,Wang Xue Mei,Yu Rong Sheng, et al. [J].Journal of Functional Materials. 2007,38 (5):795-797.  
晏华,王雪梅,余荣升,等.[J].功能材料.2007,38 (5):795-797.
- [7]. Yan Hua,Wang Xue Mei,Yu Rong Sheng, et al. [J].Journal of Functional Materials. 2007 Supplement,38:3704-3707.  
晏华,王雪梅,余荣升,等.[J].功能材料.2007 增刊,38:3704-3707.
- [8]. Xiao Ya Ke, Ma Hong Zhi. [J]. Sensor Technology 2003,22 (4):29-32.  
肖亚克,马洪志.[J].传感器技术,2003,22 (4):29-32.
- [9]. Bharathibai J. Basu, K.S. Rajam.[J].Sensors and Actuators B,2004,99,459-467.
- [10]. C. Klein.[J]. Aerosp. Sci. Technol. Technology,2000,4,103-109.