

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 10

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.2:535.32

И. И. Калечиц, М. Г. Кузьмин, Г. М. Луковкин, Н. А. Садовский,
Л. М. Ярышева

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД В ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Показаны возможности флуоресцентного кинетического метода в исследовании микроструктуры ориентированных пленок ПЭТФ.

Флуоресцентные методы для оценки характера изменения микроструктуры при ориентационной вытяжке полимеров применяли относительно мало. Однако в ряде работ было показано, что флуоресцентный кинетический метод [1, 2] позволяет получить количественные характеристики изменения микроструктуры деформированных полимеров [2] и степени их микрогетерогенности.

Применение флуоресцентного метода может оказаться полезным при исследовании микроструктуры ПЭТФ. Как известно [3–5], мономер флуоресцирует и способен к образованию эксимера (возбужденного димера хромофора). Согласно теоретическим и экспериментальным данным [4–6], два фенильных кольца в кристаллической решетке расположены на расстоянии 0,45 нм друг от друга, а центры их смещены на 0,1 нм от эклиптической конфигурации (конфигурации эксимера), т. е. в кристаллической фазе образование эксимера невозможно. Следовательно, в кристаллической зоне флуоресцирует только мономер (без учета других путей рассеивания энергии). Эксимер будет излучать только из аморфной фазы. Таким образом, в ПЭТФ имеются два флуоресцентных зонда, позволяющие получать информацию о локальных свойствах кристаллической (мономер) и аморфной (эксимер) фаз. Поскольку хромофор ПЭТФ находится в основной цепи, флуоресценция мономера и эксимера может служить ценным зондом локальной перестройки микроструктуры при ориентационной вытяжке полимера. Действительно, в предыдущих работах [5, 6] по флуоресценции эксимеров было обнаружено присутствие коротких, расположенных параллельно сегментов цепей ПЭТФ в ориентированных образцах. Аналогичный эффект наблюдался авторами для полизилен-2,6-дикарбоксилата [7]. В этой работе методом флуоресценции изучали влияние ориентационной вытяжки как в воздушной, так и в адсорбционно-активных средах (ААС) на микроструктуру аморфных пленок ПЭТФ.

В экспериментах использовали пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 90 мкм. Образцы в виде лопаток с рабочей частью 6×22 мм подвергались вытяжке на динамометре «Instron-1122» со скоростью растяжения 2 мм/мин на воздухе и в ААС (*n*-пропанол). При этом деформация ПЭТФ на воздухе осуществлялась с образованием шейки, а вытяжка в ААС сопровождалась образованием множества крейзов.

Спектры флуоресценции и возбуждения снимали на спектрофлуориметре «Hitachi F-4000». Кинетику затухания флуоресценции измеряли импульсным флуорометром с длительностью возбуждающего импульса 2 нс [8]. Длина волны возбуждения 290 нм. Регистрацию осуществляли при 340 (мономер) и 380 нм (эксимер). Для спектров флуоресценции ширина щели возбуждающего света была 5 нм, эмиссионного – 3 нм. Спектры возбуждения снимали при ширине щели возбуждающего света 3 нм, эмиссионного – 5 нм.

На рис. 1 показаны типичные спектры флуоресценции и возбуждения пленок ПЭТФ, неориентированных и полученных ориентационной вытяжкой на воздухе ($\epsilon=300\%$) и в ААС ($\epsilon=100\%$). Для образцов ПЭТФ (рис. 1), исходного и ориентированного на воздухе и в ААС, характерны одинаковые спектры возбуждения при эмиссионных длинах волн 340 и 381 нм (рис. 1, б), что свидетельствует об отсут-

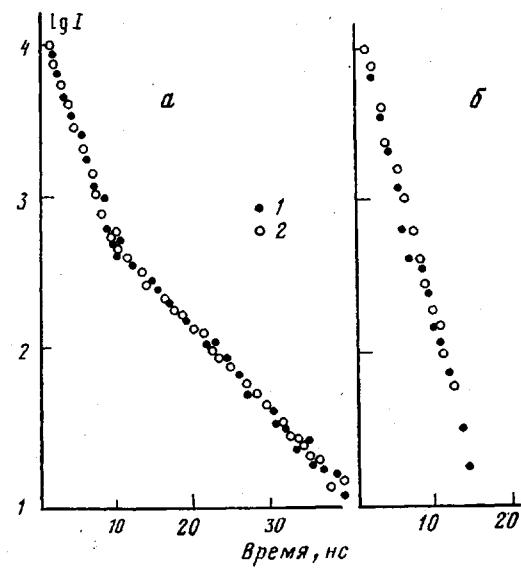
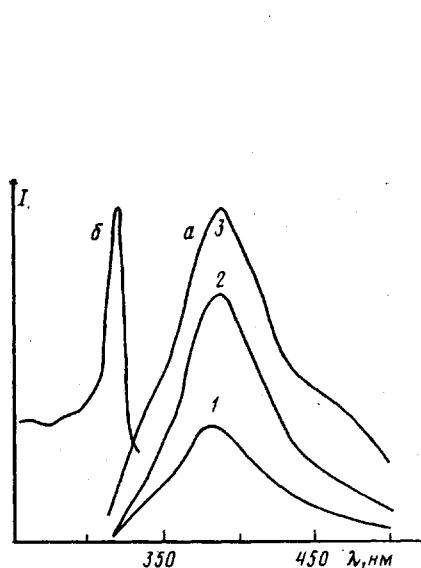


Рис. 1. Спектры флуоресценции (а) и возбуждения (б) аморфной (1) и ориентированной пленок ПЭТФ (степень вытяжки $\epsilon=300\%$) (2), а также пленки ПЭТФ, полученной вытяжкой в *n*-пропаноле ($\epsilon=100\%$) и высущенной в изометрических условиях (3)

Рис. 2. Кинетика затухания флуоресценции в ПЭТФ-пленках для эксимера (а) и мономера (б) при образовании шейки (1) и в образце, полученном при растяжении в ААС (2)

ствия флуоресцирующих примесей в этих спектральных областях. Спектры флуоресценции исследованных пленок совпадают с опубликованными ранее для коммерческих образцов ПЭТФ-пленок [5]. Максимум при $\lambda=381$ нм относится к флуоресценции эксимера. Небольшое плечо в области 330–340 нм обусловлено флуоресценцией мономера [5], так как его положение совпадает с областью эмиссии в разбавленном растворе диметилтерефталата.

В результате ориентационной вытяжки на воздухе, как известно [3], растет степень внутренней упорядоченности во взаимном расположении молекул. При использованной степени вытяжки ($\epsilon=300\%$) образуется шейка, где степень ориентации намного выше, чем в исходной пленке. Действительно, отношение интенсивностей флуоресценции эксимера к мономеру I_{381}/I_{330} для шейки намного выше, чем для неориентированной пленки (рис. 1, кривые 1, 2). Слабая эмиссия мономера при этом, возможно, свидетельствует об отсутствии заметных кристаллических образований в структуре шейки. Поскольку флуоресценция мономера увеличивается мало, рост отношения интенсивностей можно приписать увеличению концентрации эксимеров в результате упорядоченности полимерных цепей.

Спектр флуоресценции пленок ПЭТФ, полученных вытяжкой в ААС, несколько отличается от исходного образца (рис. 1, кривые 1, 3). Как видно, мономерное пленко здесь несколько увеличено, что, возможно, обусловлено некоторым ростом кристаллической фазы. Однако отношение интенсивностей I_{381}/I_{330} в случае вытяжки ПЭТФ в ААС остается таким же, как в исходном недеформированном полимере.

Ориентационная вытяжка ПЭТФ на воздухе и в ААС сопровождается сдвигом мономерного плеча в область коротких волн, особенно заметном в образцах, полученных вытяжкой в ААС. Наблюдаемый гипсохромный сдвиг мономерного плеча свидетельствует об увеличении плотности микроокружения мономера, флуоресцирующего из кристаллической фазы. Таким образом, ориентационная вытяжка ПЭТФ на воздухе и в ААС приводит к увеличению плотности упаковки полимерных цепей. При этом переход неориентированного полимера в крейзы при деформировании в ААС, по-видимому, сопровождается частичной кристаллизацией ПЭТФ.

Анализ кинетики затухания флуоресценции мономера ПЭТФ в неориентированном полимере и в деформированном на воздухе и в ААС (рис. 2) показал совпадение времен затухания флуоресценции в шейке, в крейзах и в исходном неориентированном образце ($t=(2,3 \pm 0,3)$ нс).

Кинетика затухания флуоресценции эксимера ПЭТФ во всех случаях (рис. 2, кривая 1) носит неэкспоненциальный характер. Анализ неэкспоненциальности кинетических кривых показал наличие двух экспонент с временами затухания флуоресценции: $\tau_1=(2,20 \pm 0,04)$ нс; $\tau_2=(7,8 \pm 0,3)$ нс.

Полученный результат свидетельствует о разном микроокружении эксимеров в аморфной фазе (области с меньшей τ_1 и большей τ_2 плотностью упаковки полимерных цепей). Это означает, что в отличие от мономера эксимеры флуоресцируют из

микрогетерогенной среды. Наличие в аморфной фазе ПЭТФ областей с различающимися физическими характеристиками (τ_1 , τ_2) свидетельствует о существовании в этой фазе двух областей упорядоченности. Времена затухания флуоресценции эксимера в неориентированном образце совпадают по величине с наблюдаемыми для пленок, деформированных на воздухе и в ААС. Следовательно, в пленках ПЭТФ, полученных ориентационной вытяжкой на воздухе и в ААС, плотность упаковки полимерных цепей и степень их микрогетерогенности (в наносекундовом временном диапазоне) существенно не отличаются от плотности упаковки неориентированных аморфных пленок.

Полученные результаты показывают, что флуоресцентный кинетический метод может быть использован в качестве инструмента для изучения структуры ориентированных полимеров, позволяя оценивать степень микрогетерогенности полимерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калечиц И. И., Кузьмин М. Г., Козлов П. В., Кабанов В. А. // Механика композитных материалов. 1987. № 2. С. 331.
2. Калечиц И. И., Кузьмин М. Г., Садовский Н. А. // Завод. лаб. 1987. № 11. С. 44.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 3.
4. Daubeny R. P., Bunn C. W., Brown C. J. // Proc. Roy. Soc. A. 1954. V. 226. P. 531.
5. Qian R., Bai F., Chen S. // Kexue Tongbao (Engng Edn.). 1982. V. 27. P. 725.
6. Qian R. // Macromolecules/Ed by Benoit H., Rempp P. Oxford, 1984. P. 139.
7. Chen S., Bai F., Qian R. // Scientia Sinica. 1981. V. 26. P. 639.
8. Кузьмин М. Г., Садовский Н. А. // Химия высоких энергий. 1975. № 4. С. 291.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
06.03.89

I. I. Kalechits, M. G. Kuz'min, G. M. Lukovkin, N. A. Sadovskii,
L. M. Yarysheva

FLUORESCENCE METHOD APPLIED TO STUDY OF MICROSTRUCTURE OF ORIENTED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS

Summary

Possibilities of the fluorescent kinetic method in the study of microstructure of oriented PETP films are shown.