

фол». Содержание непрореагированного 4-ацетилдифенилоксида в смеси определяли с помощью количественной тонкослойной хроматографии [16]. Калибровку проводили растворами чистого 4-ацетилдифенилоксида в хлороформе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терляков М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 344.
2. Коршак В. В., Терляков М. М., Дворикова Р. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 277.
3. Терляков М. М., Кхотина И. А., Дмитренко А. В., Калинин В. Н., Коршак В. В., Исмаилов Б. А., Коулов А. И. // Makromol. Chem. 1990. В. 191. № 4. С. 801.
4. Терляков М. М., Кхотина И. А., Дмитренко А. В., Коршак В. В., Исмаилов Б. А., Микусhev В. Д. // Makromol. Chem. 1990. В. 191. № 4. С. 809.
5. Gilman H., Wittenberg D. W. // J. Organ. Chem. 1958. V. 2. № 3. P. 501.
6. Deneux M., Akrem I. S., Avetissian D. V., Myssoff E. I., Volpin M. E. // Bull. Soc. Chem. France. 1973. № 9. P. 2638.
7. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 4. P. 974.
8. Андрианов К. А., Магомедов Г. К., Школьник О. В., Измайлова Б. А., Морозова Л. В., Калинин В. Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 5. С. 1094.
9. Захаркин Л. И., Агаханова Г. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9. С. 2151.
10. Клебанский А. Л., Фомина Л. П., Долгополов С. Б. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. № 5. С. 594.
11. Shishkina M. V., Teplyakov M. M., Chebotayev V. P., Korshak V. V. // Makromol. Chem. 1974. V. 175. P. 3475.
12. Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР. Каталог. М., 1975.
13. Наметкин Н. С., Вдовин В. М., Архипова Т. Н. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 1. С. 146.
14. Kipper H. // Ber. 1905. В. 38. № 3. С. 2490.
15. Лиознов Б. С., Краснов А. П. Материалы и приборы для испытаний материалов. М., 1971. С. 96.
16. Перри С., Амос Р., Брюэр П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М., 1974. С. 172.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
04.02.92

УДК 541.64 : 532.78 : 535.37

© 1992 г. И. И. Калечиц, М. Г. Кузьмин

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНРЕФТАЛАТА МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА

Показана возможность применения флуоресцентного кинетического метода для исследования процесса кристаллизации в полимерах на примере полиэтилентерефталата. Кинетика затухания флуоресценции зонда и изменение плотности полимера в ПЭТФ хорошо описывается уравнением Аврами. Кристаллизация аморфного ПЭТФ подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. Следовательно, изменение времени затухания флуоресценции зонда характеризует кинетику кристаллизации ПЭТФ.

Метод флуоресцентного зондирования структуры твердофазных полимерных систем приобретает в последнее время популярность [1–3]. В качестве зонда для исследования используются хромофоры, которые являются частью полимера [2, 3], или хромофоры, специально вводимые в систему [1]. Анализируются спектральные параметры флуоресценции, зависящие от микроокружения флуоресцентного зонда [3]. В работе [4],

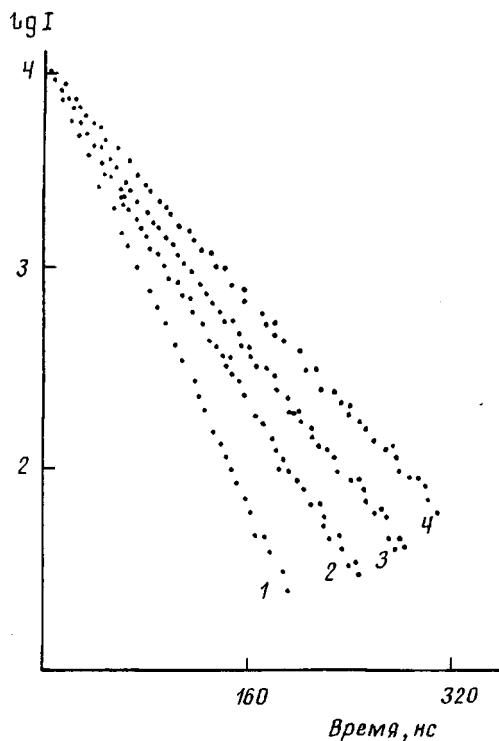


Рис. 1. Кинетика затухания флуоресценции стирола в кристаллизующихся пленках ПЭТФ. Плотность полимера $\rho = 1,308$ (1); 1,340 (2); 1,376 (3) и 1,400 г/см³ (4)

например, флуоресцентным кинетическим методом исследованы пленки ПП, подвергнутые ориентационному растяжению. Авторы наблюдали значительный рост времен затухания флуоресценции в ориентированных образцах, что было отнесено за счет увеличения плотности упаковки.

Кристаллизация полимеров сопровождается изменением их структуры, поэтому при исследовании кинетики процесса кристаллизации методом флуоресцентного зонда можно ожидать интересных результатов.

В настоящей работе флуоресцентное зондирование применено для исследования изотермической кристаллизации ПЭТФ.

Исследовали пленки аморфного ПЭТФ толщиной 0,15 мм. В качестве флуоресцентного зонда использовали стирол, который вводили в полимерные пленки диффузией из спиртового (этанол) раствора до концентрации $\sim 10^{-4}$ моль/л. Пленки кристаллизовались изотермически (110°) в стеклянных ампулах, предварительно вакуумированных. Плотность полимера определяли методом гидростатического взвешивания [5].

Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре «Hitachi F-4000». Кинетику затухания флуоресценции измеряли импульсным флуорометром с длительностью возбуждающего импульса 2 нс [1, 4]. Длина волн возбуждения 333 нм. Регистрацию осуществляли при 390 нм. Анализ кинетики затухания флуоресценции и расчет времен затухания флуоресценции проводили по методике, описанной в работе [1].

Анализ кинетики затухания флуоресценции в образцах на разных стадиях кристаллизации показал заметную разницу времен τ (рис. 1). Как видно из рис. 1 и 2, а время затухания флуоресценции по мере кристаллизации растет. Полученный результат свидетельствует об изменении

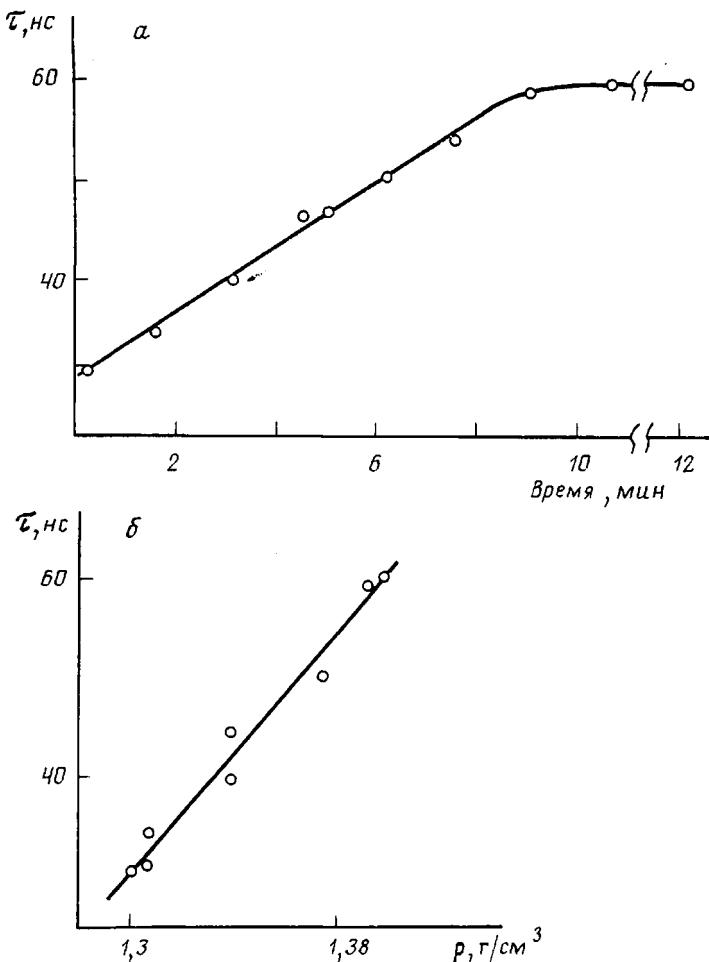


Рис. 2. Зависимость времени затухания флуоресценции ирина τ от времени изотермической кристаллизации (а) и от плотности полимера (б)

микроокружения флуоресцентного зонда в ходе кристаллизации. Как известно [6], при кристаллизации происходит увеличение плотности полимера и уменьшение сегментальной подвижности аморфной фазы. Ранее было показано [1], что увеличение локальной вязкости, а следовательно, и понижение молекулярной подвижности в исследуемой системе приводит к резкому росту времен τ . По-видимому, увеличение времени затухания флуоресценции зонда, наблюдаемое при изотермическом нагревании пленок ПЭТФ, свидетельствует об уменьшении сегментальной подвижности (увеличении локальной плотности) в полимере, вызванном процессом кристаллизации.

Сопоставим кинетику кристаллизации полимера с изменением τ флуоресцентного зонда. Как видно из рис. 2, б при изотермической кристаллизации ПЭТФ изменение времени затухания флуоресценции зонда τ пропорционально изменению плотности полимера ρ .

Для анализа кинетики кристаллизации используем уравнение Аврами [6]

$$\frac{\rho_k - \rho_t}{\rho_k - \rho_a} = e^{-kt^n}, \quad (1)$$

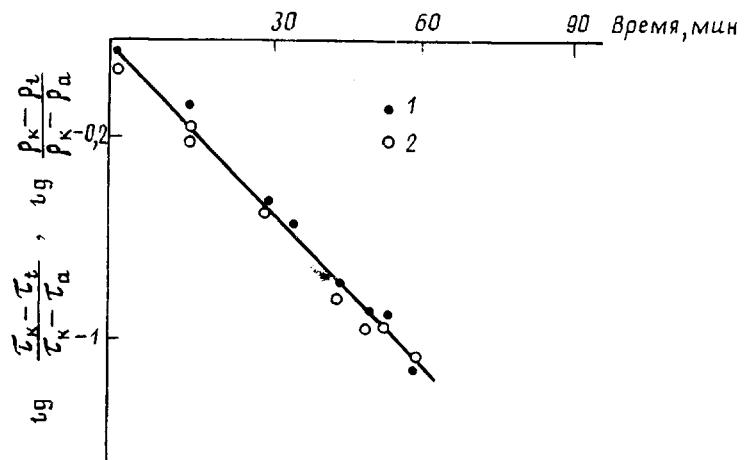


Рис. 3. Кинетика кристаллизации ПЭТФ в координатах уравнения Аврами. 1 - по изменению τ , 2 - по изменению плотности ρ

где k и n — константы, ρ_a и ρ_c — плотности аморфного и кристаллического образцов.

Так как изменение времени затухания флуоресценции зонда пропорционально изменению плотности полимера, уравнение (1) можно записать в виде

$$\frac{\tau_b - \tau_t}{\tau_b - \tau_a} = e^{-kt^n}, \quad (2)$$

где τ — времена затухания флуоресценции в начале (τ_a), в момент времени t (τ_t) и по окончании процесса кристаллизации (τ_b).

Изменение τ флуоресцентного зонда и плотности полимерной пленки в координатах уравнения Аврами в процессе кристаллизации при 110° представлено на рис. 3. Очевидно, что кинетика затухания времени флуоресценции зонда τ и изменение плотности ρ хорошо описываются уравнением Аврами. Следовательно, изменение времени затухания флуоресценции зонда τ является характеристикой кинетики кристаллизации ПЭТФ. Значение n равно 1, т. е. кристаллизация ПЭТФ подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

Константа скорости кристаллизации оказалась равной $k = (4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ с. Полученные результаты не противоречат литературным данным [6, 7]. Значение $n=1$ по физическому смыслу вывода уравнения Аврами означает, что скорость кристаллизации лимитируется линейным ростом кристаллитов [6].

Таким образом, флуоресцентное зондирование применимо для исследования кинетики кристаллизации полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калачец И. И., Кузьмин И. Г., Колюхин В. В., Кабанов В. М. // Механика композитных материалов. 1987, № 2, С. 339.
2. Калачец И. И., Колюхин В. Г., Луковский Г. М., Садовский И. А., Ирмашова Э. М. // Высокомолек. соед. А. 1989, Т. 31, № 40, С. 2230.
3. Гильгер Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М., 1988, 435 с.
4. Калачец И. И., Кузьмин И. Г., Садовский И. А. // Завод. лаб. 1987, № 44, С. 44.
5. Кивилче С. С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М., 1959.
6. Шарплз Д. Кристаллизация полимера. М., 1968.
7. Маджан К. Г., Йейтес В. Г., Босер В. // J. Appl. Polym. Sci. 1965, V. 9, P. 3605.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.02.92