

ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Показана возможность исследования структуры полимерных пленок (поликапроамид) посредством локального зондирования флуоресцентным зондом (аурамин-00). Установлено, что в ориентированных пленках (при растяжении в 3 раза) интенсивность флуоресценции I аурамина-00 (при длине волны 398 нм) возрастает в 20 раз, отношение I_{398}/I_{500} — в 3 раза. Обнаруженный эффект позволяет рекомендовать аурамин-00 в качестве эффективного флуоресцентного зонда для оценки характера изменения структуры полимеров при механических деформациях.

Изучение структуры полимеров флуоресцентными методами в настоящее время приобретает все более широкое распространение [1—4]. Наиболее известны исследования спектральных параметров флуоресценции люминофора, который является составной частью полимера или вводится в исследуемую систему извне. Например, анализ спектральных параметров флуоресценции в пленках полиэтилентерефталата (флуоресцентными зондами являются мономер и его эксимер (возбужденный димер хромофора)) иллюстрирует возможность оценки характера изменения структуры полимеров в результате ориентационной вытяжки [3]. В работе [4] показаны возможности флуоресцентного кинетического метода, позволяющего оценивать степень микрогетерогенности полимерной матрицы. В настоящее время нет теории, связывающей параметры флуоресценции со структурой полимера, поэтому непосредственно связать изменение параметров флуоресценции с конкретной структурой сложно. По этой причине флуоресцентное зондирование полимерных пленок, подвергнутых ориентационной вытяжке, позволяющее получить количественные характеристики изменения их структуры, представляет интерес, в частности, при создании стабильных структур полимеров, подвергаемых механическим деформациям. В настоящей работе методом флуоресценции с помощью флуоресцентного зонда аурамина-00 исследованы локальные изменения структуры пленок поликапроамида (ПКА), подвергнутых ориентационной вытяжке.

В экспериментах использовали пленки ПКА толщиной 90 мкм. Аурамин-00 вводили в исследуемые пленки ПКА путем его диффузии из водного раствора. Оптическая плотность полимера на длине волны возбуждения флуоресценции $D \leq 0,7$. Концентрация аурамина-00 в растворе была $\leq 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре марки «Hitachi 150-20». Ориентационную вытяжку осуществляли на динамометре «Instron-1122». Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре «Hitachi F-4000». Длина волны возбуждения $\lambda_a = 372$ нм. Максимумы флуоресценции регистрировали при 398 и 500 нм.

Результаты исследования (рис. 1, 2) показывают резкое увеличение интенсивности флуоресценции аурамина-00 при длине волны 398 нм в пленках, подвергнутых ориентационной вытяжке. Как видно из рис. 1 и 2, а, максимум флуоресценции при растяжении в 3 раза возрастает в 20 раз. При той же степени растяжения отношение интенсивностей флуоресценции в максимумах флуоресценции 398 и 500 нм (I_{398}/I_{500}) из ориентированных пленок ПКА увеличивается в 3 раза (рис. 2, б).

Следует отметить, что при концентрации люминофора в растворе $(8-3) \cdot 10^{-3}$ моль/л ($3 \geq D \geq 1$) ориентационная вытяжка пленок не вызывает увеличения интенсивности флуоресценции, наблюдаемой при более низких концентрациях люминофора. Более того, в пределах указанных

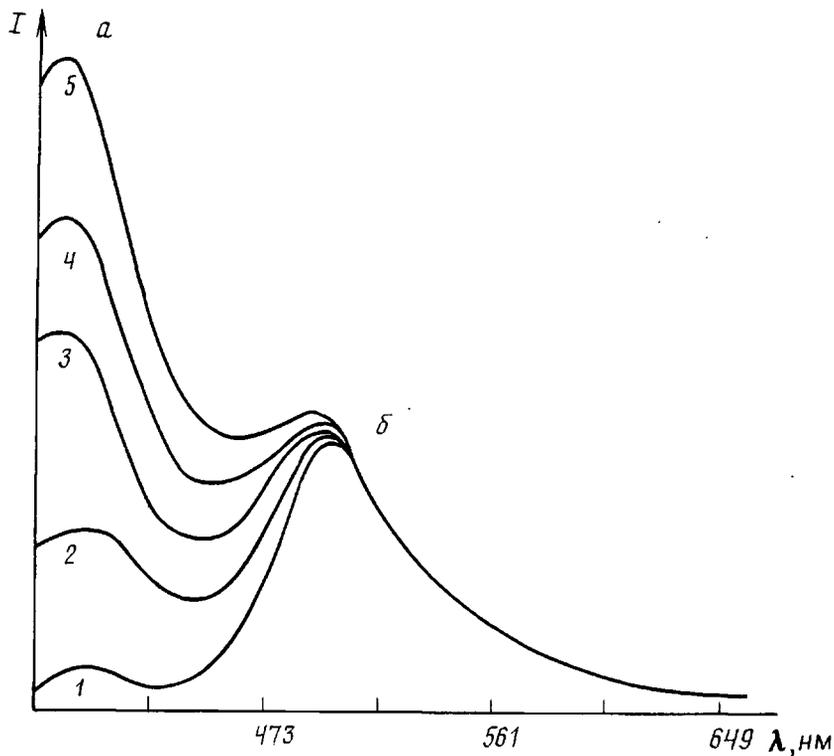
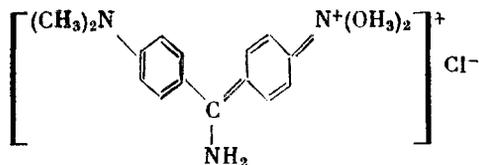


Рис. 1. Спектры флуоресценции аурамина-00, введенного в пленки ПКА с кратностью вытяжки 0 (1); 1,5 (2); 2 (3); 2,5 (4) и 3 (5). *a* – полоса флуоресценции микрокристаллических включений аурамина-00, *б* – аморфных

оптических плотностей ориентированные пленки обнаруживают понижение интенсивности флуоресценции. Ориентационная вытяжка в 2 раза уменьшает интенсивность флуоресценции в 2 раза; аналогично при ориентационной вытяжке в 3 раза понижение максимумов флуоресценции также происходит в 2 раза. Поскольку толщина пленки при ориентационном растяжении изменяется (исходная – 90 мкм; ориентационное растяжение в 2 раза – 64 мкм; в 3 раза – 60 мкм), вероятно, это уменьшение интенсивности флуоресценции связано с изменением оптической плотности образца. Если в качестве флуоресцентного зонда в том же ПКА использовать пирен, то при тех же степенях ориентационного растяжения и концентраций люминофора роста максимума флуоресценции не наблюдалось. Как и в случае высоких концентраций аурамина-00 в пленках, у пирена при ориентационном растяжении обнаруживалось лишь понижение максимума флуоресценции в 2 раза.

Обнаруженный нами эффект определяется, возможно, особенностью строения молекул аурамина-00, имеющего формулу



Если структура молекулы люминофора несимметрична, то спектральные характеристики таких молекул могут сильно зависеть от природы микроокружения [1–4]. Важным фактором, определяющим спектральные

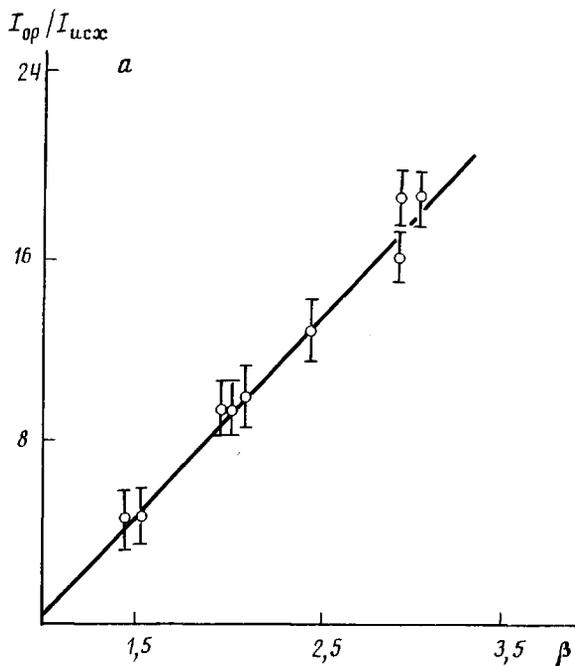
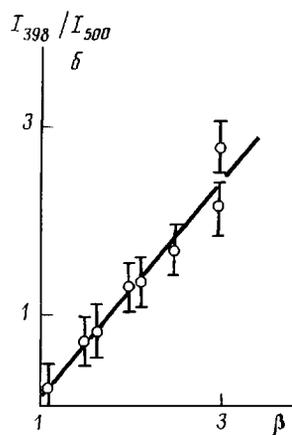


Рис. 2. Зависимость от кратности вытяжки β отношения интенсивностей флуоресценции аурамина-00 (в максимуме флуоресценции $\lambda = 398 \pm 5$ нм) I_{op}/I_{usx} (а) и I_{398}/I_{500} (б) в пленках ПКА, подвергнутых ориентационной вытяжке



характеристики молекул аурамина-00, может быть фазовое состояние включений люминофора в полимерной пленке. Согласно нашим данным, аурамин-00 при исследованных концентрациях флуоресцентного зонда присутствует в пленке в виде кристаллических и аморфных включений (в частности, на спектрах флуоресценции кристаллического аурамина-00 не наблюдается максимума флуоресценции при 500 нм).

Вероятно, обнаруженный нами эффект связан с передачей энергии [5, 6] между кристаллическими и аморфными формами аурамина-00, причем эффективность передачи энергии зависит от степени растяжения полимерной пленки. Это вещество, интенсивность флуоресценции которого обладает столь высокой чувствительностью к одноосной ориентации полимерной пленки, может быть использовано в качестве флуоресцентного зонда для оценки характера изменения и контроля стабильности структуры полимеров при любых механических деформациях. Возможность контроля стабильности структуры полимерной матрицы может быть исполь-

зована для понижения брака производимой из полимеров продукции, например при разрыве пленок и волокон, так как разрыв пленок и волокон должен происходить в местах, дающих наиболее интенсивную флуоресценцию. Помимо этого предложенный в качестве зонда аурамин-00 растворим в воде, что открывает возможность для исследования целого класса водорастворимых полимеров, в том числе биополимеров.

Необходимо отметить, что в настоящее время состояние теории флуоресцентного метода анализа структуры полимеров не позволяет отнести наблюдаемые нами эффекты к каким-то конкретным типам изменения структуры полимера (степень кристалличности, ориентация цепей, изменение плотности). Следовательно, флуоресцентное зондирование позволяет получить некоторую обобщенную характеристику структурного состояния полимерной матрицы.

Предложенный метод может иметь практическое применение в технологии полимеров. Путем прямого измерения отношения интенсивностей флуоресценции могут быть изучены процессы формирования полимерных пленок и волокон на основе водорастворимых полимеров. Интенсивность флуоресценции можно регистрировать на разных технологических этапах в ходе производства. Следовательно, метод позволяет проследить за образованием пленок и волокон, поддерживать стандартную структуру получаемого материала, исключать брак там, где интенсивность флуоресценции превышает стандартную величину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalyanasundaram K.* Photochemistry in Microheterogeneous Systems. Boston: Toronto, 1987.
2. *Neilson R. D., Soutar J., Steedman W.* // *Macromolecules*. 1977. V. 10. № 6. P. 1193.
3. *Калечиц И. И., Кузьмин М. Г., Лукочкин Г. М., Садовский Н. А., Ярышева Л. М.* // *Высокомолек. соед. А*. 1989. Т. 31. № 10. С. 2230.
4. *Калечиц И. И., Кузьмин М. Г., Садовский Н. А.* // *Завод. лаб.* 1987. № 11. С. 44.
5. *Теренин А. Н.* Фотоника молекул красителей. Л., 1967.
6. *Oster G.* // *Compt. rend. acad. sci.* 1951. V. 238. P. 1708.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.02.92