

УДК 541.64:535.37:539.3

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД В ИССЛЕДОВАНИИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОДНООСНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 1993 г. И. И. Калечиц, М. Г. Кузьмин, М. И. Банацкая

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 12.02.93 г.

Показана возможность использования флуоресцентного метода для получения информации о структуре ПЭТФ. В ПЭТФ использовано два хромофора: мономер (фенильное кольцо мономерного звена) и эксимер (возбужденный димер хромофора). При этом мономер флуоресцирует главным образом в кристаллической фазе, а эксимер – в аморфной. В структурах, получаемых при изотермической одноосной ориентации пленок ПЭТФ, установлена связь между отношением интенсивностей флуоресценции эксимера и мономера и степенью ориентационной деформации пленок. Предполагается, что наблюдаемые изменения отношения интенсивностей флуоресценции обусловлены изменением физических свойств структур, получаемых при изотермической одноосной ориентации (в частности, степени ориентации и кристалличности).

ВВЕДЕНИЕ

Изучение структуры твердофазных полимерных систем флуоресцентным методом в настоящее время приобретает все более широкое распространение [1 - 4]. В работах [4 - 7] было показано, что флуоресцентный метод позволяет получить количественные характеристики структуры полимеров. При исследовании кристаллизации ПЭТФ, в частности, обнаружена связь между плотностью упаковки макромолекулярных цепей в твердофазном полимере и параметрами флуоресценции. Анализ спектров флуоресценции позволил доказать присутствие в пленках ПЭТФ параллельно расположенных сегментов макромолекулярной цепи [5].

В ПЭТФ хромофоры являются составной частью полимерной цепи [4, 5, 7]. Во-первых, флуоресцирует фенильное кольцо мономерного звена. Во-вторых, в пленках ПЭТФ наблюдается также флуоресценция эксимеров, образование которых характерно для многих плоских ароматических молекул. Как известно [1, 3, 8], эксимер является возбужденным димером хромофора, существует только в возбужденном состоянии и после излучения фотона самопроизвольно распадается. Эксимер обычно имеет структуру плоскопараллельного сандвича. Согласно теоретическим и экспериментальным данным [5 - 7], в кристаллической решетке ПЭТФ два фенильных кольца расположены на расстоянии 0.45 нм друг от друга, а центры их смешены на 0.1 нм от эллиптической конфигурации (конфигурация эксимера), т.е. в кристаллической фазе образование эксимера невозможно. Следовательно, в кристаллической фазе флуоресцирует только мономер (без учета

других путей рассеивания энергии возбуждения); эксимер может образовываться только в аморфной фазе. Более того, ранее было показано [7], что возбужденные в аморфной фазе хромофоры эффективно передают энергию эксимерам, являющимся ловушками энергии возбуждения. Поскольку хромофоры ПЭТФ находятся в основной цепи, флуоресценция мономера и эксимера может служить эффективным зондом локальной перестройки внутренней структуры при ориентационной деформации полимера. В настоящей работе методом флуоресценции изучали влияние изотермической одноосной ориентации на структуру пленок ПЭТФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пленки промышленного ПЭТФ толщиной 90 мкм. Образцы в виде лопаток с рабочей частью 6 × 22 мм подвергали изотермической одноосной деформации на динамометре со скоростью растяжения 2 мм/мин на воздухе при 25, 70, 80 и 150°C. Спектры флуоресценции снимали на спектрофлуориметре "Hitachi F-4000". Длина волны возбуждения 290 нм. Регистрацию осуществляли при 330 (мономер) и 380 нм (эксимер) для ориентированных пленок, при 350 и 400 нм – для неориентированных. Учитывалась поправка на сдвиг максимума спектров флуоресценции мономера (с 350 до 330 нм) и эксимера (с 400 до 380 нм) в коротковолновую (гипсохромный сдвиг) сторону. Для спектров флуоресценции спектральная ширина входной щели возбуждающего света была 5 нм, эмиссионного – 3 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны типичные спектры флуоресценции пленок ПЭТФ, полученных при изотермической одноосной ориентации. Спектры флуоресценции исследованных пленок совпадают с опубликованными ранее для коммерческих образцов пленок ПЭТФ [4, 5, 7]. Широкий пик при 380 нм в ориентированных пленках (400 нм в исходном образце) относится к флуоресценции эксимера [5, 7]. Небольшое плечо в области 330 - 340 нм, особенно заметное в пленках, ориентированных при 150°C (рис. 1б), обусловлено флуоресценцией мономера, так как его положение совпадает с областью эмиссии в разбавленном растворе диметилтерефталата [4, 7]. Гипсохромный (коротковолновый) сдвиг максимума суммарного спектра флуоресценции эксимера и мономера в ориентированных пленках ПЭТФ по сравнению с неориентированными, по мнению авторов работ [7, 8], может быть приписан миграции энергии возбуждения хромофоров в полимерной матрице.

Представленная на рис. 2 зависимость отношения интенсивностей флуоресценции эксимера и мономера ($I_{\text{ex}}/I_{\text{fm}}$) от степени ориентационной деформации связана с физическими свойствами набора структур, получаемых при изотермической одноосной ориентации.

В зоне обратимой деформации структура полимера не разрушается и соответственно не изменяется отношение $I_{\text{ex}}/I_{\text{fm}}$. Образование шейки по мере одноосной ориентации пленок ПЭТФ при-

водит к росту отношения интенсивностей флуоресценции эксимера к мономеру $I_{\text{ex}}/I_{\text{fm}}$. Это соответствует изменению внутренней структуры ориентированных пленок (рис. 2). При этом изменение $I_{\text{ex}}/I_{\text{fm}}$ происходит в основном вследствие увеличения I_{ex} .

Одноосная ориентация пленок ПЭТФ на воздухе при комнатной температуре, как известно [9], характеризуется структурой аморфного ориентированного состояния, поскольку суммарная энергия, передаваемая образцу при совершении работы растяжения пленки, слишком мала для достижения достаточной для кристаллизации подвижности сегментов полимера. Однако ориентирование при деформации происходит достаточно эффективно, растет степень внутренней упорядоченности во взаимном расположении молекул, т.е. изменяется внутренняя структура ориентированных пленок ПЭТФ. Этим объясняется рост отношения интенсивностей флуоресценции эксимера I_{ex} (из аморфной фазы) в ходе ориентационной деформации при комнатной температуре, который связан, по-видимому, с увеличением концентрации эксимера в аморфной фазе в результате упорядоченности полимерных цепей. Одноосная ориентация пленок ПЭТФ на воздухе при комнатной температуре не сопровождается заметным увеличением эмиссии мономера (рис. 1а). Возможно, это свидетельствует об отсутствии кристаллических образований в структуре шейки. По мере дальнейшей ориентационной деформации пленок ПЭТФ отношение $I_{\text{ex}}/I_{\text{fm}} = F(\epsilon)$ для температур

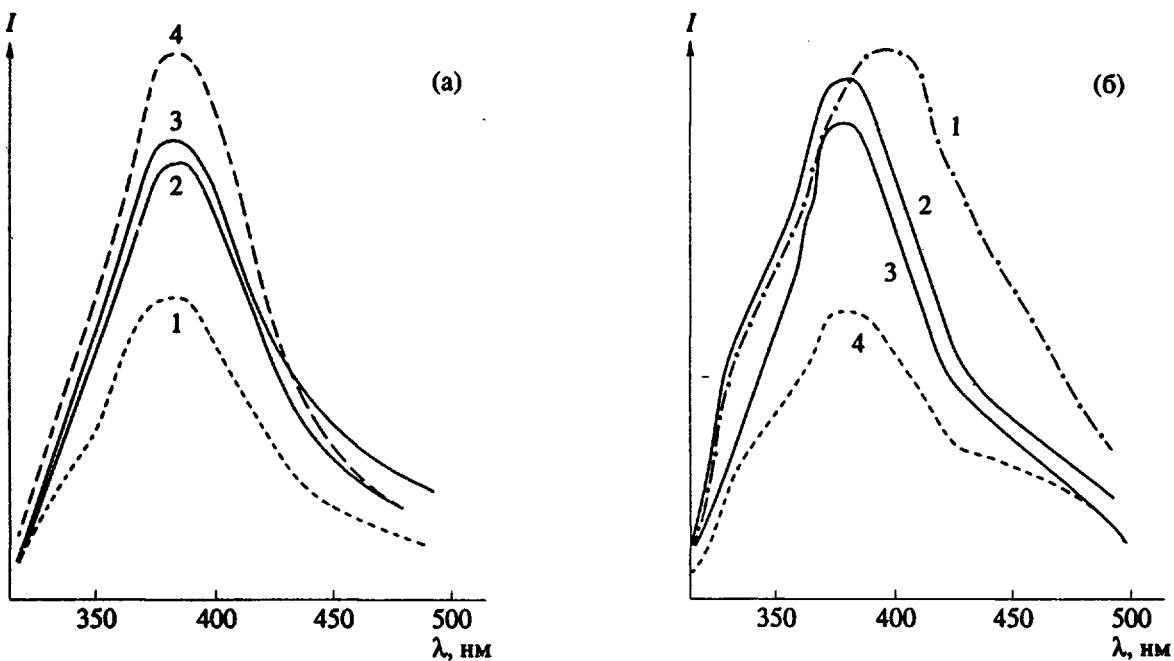


Рис. 1. Спектры флуоресценции пленок ПЭТФ, подвергнутых изотермической одноосной ориентации на воздухе. а: 1 - $\epsilon = 2.7$, 25°C; 2 - $\epsilon = 8.8$, 70°C; 3 - $\epsilon = 6$, 80°C; 4 - $\epsilon = 8.8$, 80°C. б: 1 - неориентированная пленка; 2 - $\epsilon = 2.5$, 150°C; 3 - $\epsilon = 4.8$, 150°C; 4 - $\epsilon = 7$, 150°C.

25, 70 и 80°C совпадают, что объясняется физическими свойствами формируемой структуры.

Как известно [9], в случае ориентационного деформирования ПЭТФ при температуре стеклования полимера (70°C) полимер переходит в высокоэластическое состояние, отчего существенно понижается плотность "узлов" ван-дер-ваальсовых взаимодействий между макромолекулами и их прочность [9]. В результате при ориентационном деформировании ПЭТФ процессы дезориентации, прогрессирующие с увеличением температуры, могут даже преобладать над процессами ориентации макромолекул. Образцы ПЭТФ, деформированные при этих температурах, могут остаться в аморфном фазовом состоянии. Действительно, в данных системах эмиссия из аморфной фазы (эксимер) существенно превышает эмиссию из кристаллической (мономер). Зависимость отношения $I_{\text{flex}}/I_{\text{fm}} = F(\epsilon)$ на начальном этапе совпадает с аналогичной зависимостью для образцов ПЭТФ, деформированных при комнатной температуре. Поэтому ПЭТФ, деформированный в этих условиях, должен характеризоваться преимущественно структурой аморфного ориентированного состояния. Следовательно, внутренняя структура ориентированных пленок ПЭТФ, деформированных при температурах, приближающихся к температуре стеклования, близка к структуре образцов, деформированных при комнатной температуре.

При 150°C изотермическая одноосная ориентация ПЭТФ приводит к снижению предельной величины отношения $I_{\text{flex}}/I_{\text{fm}}$. Рост кристаллической фазы способствует увеличению эмиссии мономера (в кристаллической фазе), мономерное плечо здесь увеличено (рис. 1), и вследствие этого уменьшается отношение $I_{\text{flex}}/I_{\text{fm}}$. Это связано с тем, что при 150°C ориентационная деформация происходит уже в полукристаллическом состоянии, так как для деформирования полимер помещается в нагревательное устройство, где успевает произойти отжиг и кристаллизация. Здесь в процессе ориентирования происходит разрушение (квазиплавление) исходных надмолекулярных структур, эффективное ориентирование макромолекул и последующая кристаллизация полимера.

Полученные результаты иллюстрируют связь между физическими свойствами (степень ориентации, кристалличность) структур, получаемых

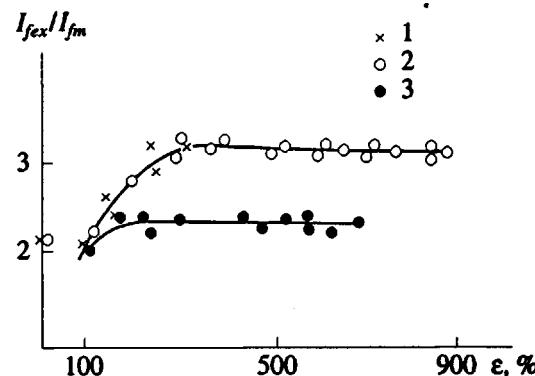


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей флуоресценции $I_{\text{flex}}/I_{\text{fm}}$ от степени ориентации пленок ПЭТФ, подвергнутых изотермической одноосной ориентационной деформации на воздухе при 25 (1), 70 и 80 (2), 150°C (3).

при изотермической одноосной ориентации, и зависимостью отношения интенсивности флуоресценции эксимера к мономеру от степени ориентационной деформации. Следовательно, флуоресцентный метод может быть использован для получения информации о структуре деформированных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.
- Kalyanasundaram K. Photochemistry in Microheterogeneous Systems. N.Y.: Intersci. Publ. Inc. 1987.
- Parker C.A. Photoluminescence of Solutions. Amsterdam; L.; N.Y.: Elsevier, 1968.
- Калечиц И.И., Кузьмин М.Г., Луковкин Г.М., Садовский Н.А., Ярышева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2230.
- Qian R. // Macromolecules. Oxford: Pergamon Press, 1982. P. 139.
- Chen S., Bay F., Qian R. // Scientia Sinica. 1981. V. 26. P. 639.
- Ti Cao, Sergei N. Magonov, R. Qian. // Polym. Commun. 1988. V. 29. P. 437.
- Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. М.: Наука, 1967.
- Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968.

Application of the Fluorescence Method to the Investigation of the Isothermal Uniaxial Orientation of Poly(ethylene Terephthalate)

I. I. Kalechits, M. G. Kuz'min, and M. I. Banatskaya

Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Applicability of the fluorescence method for obtaining information about the structure of poly(ethylene terephthalate) (PET) is shown. PET contains two chromophores: a monomer (phenyl ring of the monomer unit) and an excimer (excited chromophore dimer). The monomer fluoresces mainly in the crystalline phase, whereas the excimer fluoresces in the amorphous phase. The relationship between the monomer to excimer fluorescence intensity ratio and the orientational deformation of PET films was established for structures obtained during isothermal uniaxial orientation of PET films. The observed changes in fluorescence intensity ratio are assumed to result from changes in physical properties (e.g., degree of orientation and crystallinity) of structures that were obtained by isothermal uniaxial orientation.