

УДК 541.64:535.37

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОКСАЗИНА-17 В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ

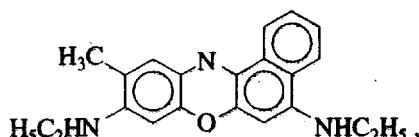
© 1996 г. С. С. Остахов, В. П. Казаков, А. И. Волошин

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71
Поступила в редакцию 08.02.95 г.

Установлено, что ориентационная вытяжка пленок ПВХ приводит к перераспределению спектральных полос флуоресценции оксазина-17 и появлению поляризации поглощения. Обнаруженная спектральная зависимость флуоресценции оксазина-17 от механической деформации пленки ПВХ является результатом изменения степени упорядоченной агрегации молекул люминофора при растяжении полимерной матрицы и может быть использована для оценки стабильности структуры полимеров при механических воздействиях.

Основные характеристики флуоресценции люминофоров – квантовый выход, электронные спектры, продолжительность свечения, поляризация, определяются не только природой люминесцирующего соединения, но и в сильной степени подвержены влиянию среды. Высокая чувствительность люминофоров к межмолекулярным взаимодействиям позволяет использовать их в качестве флуоресцентных зондов при изучении структуры полимеров [1, 2] и релаксационных переходов в них [3 - 5]. Наибольшее распространение при определении структуры полимерной матрицы получили люминесцентные методы, основанные на исследовании поляризационных [1] и спектральных [2] параметров люминофоров. С другой стороны, "отклик" люминесцентного зонда на изменение структуры полимера (например, при механической деформации) дает возможность получить сведения о форме молекулярной агрегации и характере электронных переходов в люминофоре.

В настоящей работе исследовано влияние анизотропности ПВХ-матрицы, подвергаемой ориентационной вытяжке, на спектрально-люминесцентные свойства оксазина-17



используемого в качестве активной среды в лазерах на органических красителях [6].

Оксазин-17 вводили в пленки ПВХ толщиной 150 мкм путем его диффузии из раствора ТГФ – изопропиловый спирт (1 : 3); концентрация оксазина-17 в растворе 10^{-3} моль/л. Спектры флуоресценции снимали на спектрофлюориметре "Hitachi

MPF-4". Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре "Specord M-40".

В пленках ПВХ, подвергнутых ориентационной вытяжке, наблюдается перераспределение спектральных полос флуоресценции оксазина-17 (рис. 1). Растяжение пленки в 3.5 раза приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции люминофора в длинноволновой области (644 нм), спаду в коротковолновой (610 нм) и исчезновению полосы при 627 нм, совпадающей с доминирующим максимумом флуоресценции оксазина-17 в этаноле при комнатной температуре. Следует отметить, что спектры возбуждения (рис. 1) оксазина-17 при ориентационной вытяжке пленок ПВХ не изменяются.

Ранее эффект перераспределения максимумов флуоресценции при ориентационной вытяжке полимерной пленки наблюдался для системы поликапроамид-ауранин-00 [2]. Однако в отличие от полученных нами результатов ориентационная вытяжка поликапроамида приводит к увеличению интенсивности флуоресценции ауранина-00 не в длинноволновой, а в коротковолновой области спектра. Изменение спектров флуоресценции ауранина-00 было объяснено сильной зависимостью эффективности передачи энергии между кристаллическими и аморфными включениями люминофора от степени растяжения полимерной матрицы.

Спектральная зависимость флуоресценции оксазина-17 от механической деформации пленки ПВХ, как мы полагаем, обусловлена изменением степени упорядоченной агрегации молекул люминофора при растяжении матрицы. Ранее упорядоченная агрегация, названная "полимерной" [7], наблюдалась для растворов полиметиновых красителей [8]. При такой ассоциации красителя

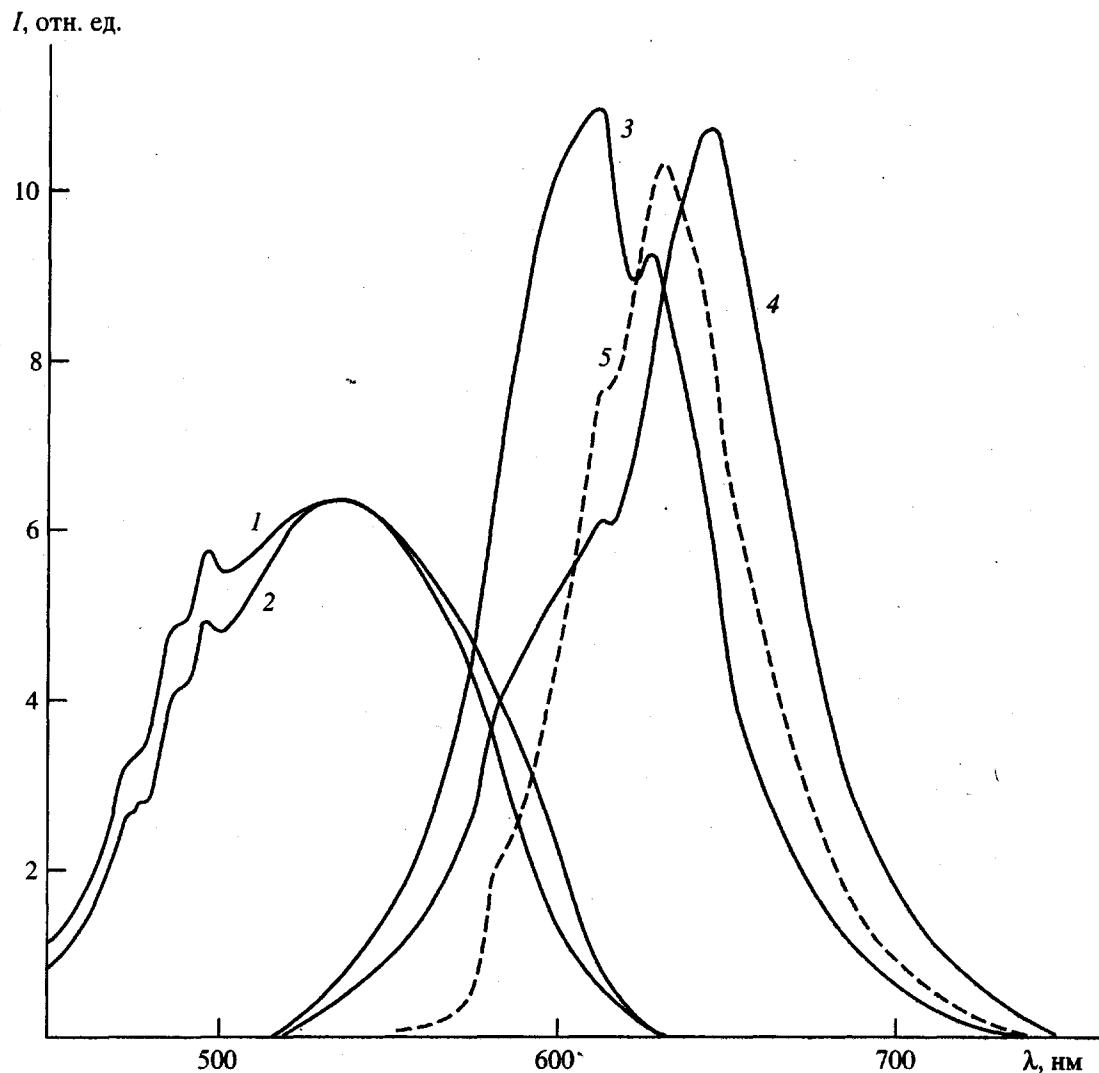


Рис. 1. Спектры возбуждения (1, 2) и флуоресценции (3, 4) оксазина-17, введенного в пленки ПВХ с кратностью вытяжки О (1, 3); 3.5 (2, 4) и спектр флуоресценции оксазина-17 (10^{-4} моль/л) в C_2H_5OH (5). $T = 295$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 500$ нм.

мономерная люминесценция исчезает, заменяясь полосой флуоресценции, смещенной в длинноволновую область. Однако в отличие от обычного поведения ассоциатов длинноволновую люминесценцию оксазина-17 ($\lambda_{\text{макс}} = 644$ нм) следует отнести к димерной, а коротковолновую ($\lambda_{\text{макс}} = 610$ нм) к "полимерной" форме люминофора. Подтверждением данного предположения может служить температурная зависимость спектров флуоресценции оксазина-17 в растворе этанола. Охлаждение, вызывающее увеличение вязкости раствора, а значит уменьшение степени диссоциации молекул красителя, приводит к перераспределению максимумов при 610 и 627 нм в сторону увеличения интенсивности флуоресценции в коротковолновой области (рис. 2). Упорядоченная "полимерная" форма агрегации оксазина-17 в замороженном твердом растворе этанола ($\lambda_{\text{макс}} = 610$ нм) обратимо переходит в состояние димер-

ной ассоциации (плечо при 644 нм) или распадается на мономеры ($\lambda_{\text{макс}} = 627$ нм) при нагревании.

При адсорбции оксазина-17 полимерной матрицей, по-видимому, происходит образование ассоциатов, состоящих из большого числа параллельно расположенных плоских молекул люминофора с длинными цепями "сандвичевой" структуры. Заключенные между плоскостями молекулы ПВХ способствуют сближению и ориентации ассоциатов люминофора вследствие взаимодействия с атомами хлора, поэтому вытяжка пленки будет приводить к дезагрегации "полимерной" формы люминофора и, как следствие, к изменению спектральных параметров его люминесценции.

Наряду с разрушением "полимерной" агрегации люминофора растяжение пленки приводит к увеличению анизотропии и, как можно видеть из

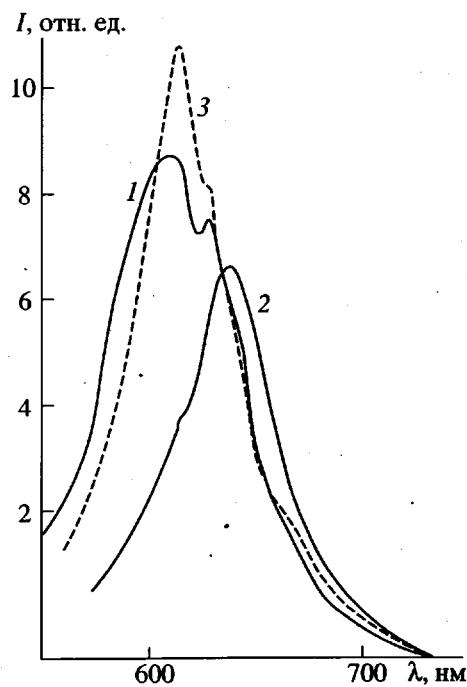


Рис. 2. Спектры флуоресценции оксазина-17, введенного в пленки ПВХ с кратностью вытяжки O (1); 3.5 (2) и спектр флуоресценции оксазина-17 (10^{-4} моль/л) в C_2H_5OH (3). $T = 77$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 500$ нм.

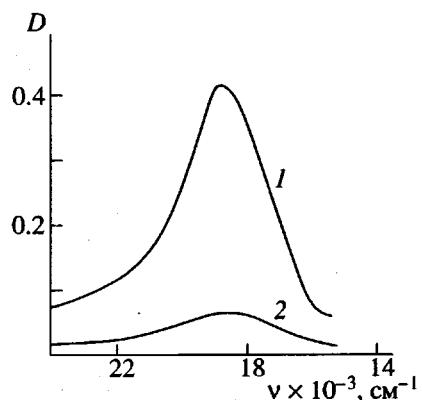


Рис. 3. Спектры поглощения оксазина-17, введенного в пленку ПВХ с кратностью вытяжки 3.5; положение поляризатора по отношению к направлению ориентационной вытяжки 180° (1) и 90° (2).

Variations in the Fluorescence Spectra of Oxazine-17 in Poly(vinyl chloride) Films Subjected to Orientational Drawing

S. S. Ostakhov, V. P. Kazakov, A. I. Voloshin

Institute of Organic Chemistry, Ufimskii Research Center, Russian Academy of Sciences
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia

Abstract—It was established that orientational drawing of PVC films leads to redistribution of peak intensities in the fluorescence spectra of oxazine-17 introduced into the films and the appearance of polarization effects in the absorption spectra. The dependence of fluorescence of oxazine-17 on the mechanical deformation of PVC films is caused by the variation of the degree of ordered aggregation of luminophor molecules during the elongation of polymer matrix. This phenomenon can be used to assess the stability of polymer structure with respect to mechanical action.

рис. 3, появлениею поляризации поглощения вследствие ориентации адсорбированных полимерными цепями ПВХ молекул оксазина-17. Очевидно, что поляризация будет определяться степенью ориентации адсорбированных молекул оксазина-17 и в значительной степени зависеть от природы красителя. Следует ожидать, что для молекул с сильно выраженной анизотропией строения, подобных оксазину-17, степень поляризации будет наивысшей. Действительно, для молекул родамина-БЖ, обладающих значительно меньшей анизотропией строения, поляризация поглощения при растяжении пленки ПВХ отсутствует. Таким образом, пленки ПВХ, допированные люминофором, будучи подвергнуты ориентационной вытяжке, могут быть использованы для получения плоскополяризованного света в спектральной области поглощения красителя.

Обнаруженные эффекты – спектральная чувствительность флуоресценции оксазина-17 к изменениям структуры ПВХ, а также поляризация поглощения при одноосной ориентации полимерной пленки могут быть использованы в флуоресцентном и поляризационном зондировании для оценки стабильности структуры полимеров при механических деформациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishijima Y. // J. Polym. Sci. C. 1970. № 31. P. 353.
2. Калечиц И.И., Кузьмин М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 10. С. 55.
3. Никольский В.Г. // Химия высоких энергий. 1968. Т. 2. № 3. С. 134.
4. Рафиков С.Р., Коробейникова В.Н., Афоничев Д.Д., Казаков В.П., Леплянин Г.В., Антонова Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 979.
5. Рафиков С.Р., Коробейникова В.Н., Казаков В.П., Монаков Ю.Б., Андрусенко А.А. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 6. С. 554.
6. Лазеры на красителях / Под ред. Шефера Ф.П. М.: Мир, 1976. С. 172.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. С. 192.
8. Ищенко А.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 8. С. 1708.