

УДК 541.64:535.37:539.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ КРЕЙЗОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА¹

© 1999 г. Е. А. Синевич, Н. В. Рыжакова, Р. Н. Нурмухаметов, Н. Ф. Бакеев

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 12.01.99 г.
Принята в печать 02.03.99 г.

Обнаружено, что органические люминофоры способны интенсивно адсорбироваться внутри крейзов ПЭТФ. Изучение спектров флуоресценции и поглощения показало, что адсорбат дает основной вклад и в поглощение, и в люминесценцию крейзованных образцов даже в том случае, когда адсорбированный слой в крейзах далек от насыщения. Установлено, что интенсивность флуоресценции повышается при увеличении деформации образца в жидкой среде и коррелирует с возрастанием удельной внутренней поверхности крейзованного полимера. При этом время эксперимента невелико (минуты), так что полученные результаты можно рассматривать как основу нового метода определения структурных параметров крейзованных мембранных подложек и других высокодисперсных микропористых систем.

Микропористые крейзованные полимеры могут быть использованы для получения самых различных материалов – металлокомпозитов, мембранных систем, сорбентов и т. п. [1–3]. Это обусловлено специфической структурой содержащихся в них микротрещин (крейзов), стени которых соединены тончайшими фибрillами из ориентированного полимера. Для характеристики изменений структуры при модификации и создании новых крейзованных систем чаще всего применяют электронную микроскопию и РСА [1, 4]. Некоторые параметры открытой пористой структуры крейзов можно рассчитать, используя адсорбционные методики [1, 5] или данные о проницаемости газов и жидкостей [1, 5, 6]. Но обычные методы электронно-микроскопического исследования не позволяют изучать влажные образцы, а высушивание сильно изменяет их структуру (даже при удалении жидкости из крейзов путем замораживания и сублимации [7]). Весьма информативные рентгенографические измерения нередко затрудняются слишком малой разницей электронных плотностей полимера и жидкой среды и требуют как правило длительных экспози-

ций. Для экспериментов по проницаемости необходимы образцы сравнительно больших размеров, которые нелегко получить в лабораторных условиях. В то же время высокоразвитая поверхность микропористых крейзованных материалов позволяет успешно применять [1] адсорбционные методы исследования, особенно для сравнительного анализа структуры влажных крейзованных образцов.

В ходе таких исследований адсорбирующуюся добавку-индикатор растворяют в жидкости, которая будет использована как рабочая среда при крейзинге, или вводят это вещество в крейзы путем замещения среды. Очевидно, что адсорбирующаяся добавка может изменять межфазную поверхностную энергию на границе полимер-среда, а подобные изменения, как известно, влияют на структуру крейзованных образцов. Поэтому желательно использовать минимальные количества индикаторных добавок и соответственно высокочувствительные методы их определения. К последним относится люминесцентная спектроскопия. Цель настоящей работы – использование методов люминесцентной спектроскопии для анализа высокодисперсной структуры крейзованных образцов ПЭТФ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33355).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленную неориентированную пленку аморфного ПЭТФ толщиной ~170 мкм, из которой вырубали двусторонние лопатки с размером рабочей части ~5.3 × 20 мм. Для крейзования образцы растягивали со скоростью 10 мм/мин на испытательной машине "Инстрон-6022" до заданной деформации ε 5–350%. Жидкой средой служил *n*-пропанол (квалификация х. ч.) с небольшой добавкой люминофора. В качестве таких добавок использовали дистирилбензол (ДСБ) или 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазол (РГ-490). В пропанольных растворах ДСБ при концентрациях 10^{-2} мас. % были еще заметны признаки неполного растворения, поэтому использовали более разбавленные растворы.

После вытяжки влажные образцы извлекали из зажимов и хранили в жидкой среде. Интервал между приготовлением крейзованных образцов и спектроскопическими измерениями обычно составлял около суток. Для получения спектров люминесценции (флуоресценции) и поглощения использовали спектрометр MPF-44 и спектрофотометр "Lambda-2" ("Perkin-Elmer"). Влажные образцы помещали между кварцевыми пластинками, предотвращавшими испарение жидкости из микропор крейзов. При измерении интенсивности люминесценции угол между возбуждающим световым пучком и плоскостью образца составлял ~45° при фронтальном расположении образца. В большинстве экспериментов ось образца располагалась перпендикулярно входной щели спектрометра. Следили, чтобы световой пучок попадал на образец полностью. Каждое измерение обычно проводили на двух–трех однотипных образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методы люминесцентной спектроскопии позволяют анализировать локальный участок крейзованного полимера, определять содержание ароматических люминофоров при концентрациях до 10^{-9} моль/л и отличать адсорбированный люминофор от растворенного в жидкой среде. Использование люминофорных добавок облегчило, например, изучение диффузии газов в полимерах [8], измерение ориентации полимерных цепей [9], определение структуры сложных дендримерных макромолекул [10], хотя измерения на крейзованных полимерах еще не проводились. Нас привлекала также относительная простота и небольшое время эксперимента, растворимость люминофоров в различных жидких средах, химическая инактивность и стабильность добавок. При выбо-

ре люминофора мы учитывали, что размер его молекул должен позволять им свободно проникать в самые мелкие (2–3 нм) поры крейзов, но препятствовать диффузии в объем полимера. Кроме того, было нежелательно, чтобы добавка обладала выраженными поверхностно-активными свойствами. Таким условиям соответствовали многие органические люминофоры. Из имеющихся в нашем распоряжении веществ мы выбрали ДСБ и РГ-490.

Известно, что пленки ПЭТФ обладают собственной флуоресценцией [11–15]. Мы установили, что после вытяжки наших образцов в пропаноле на 25–200% и возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 360$ нм наблюдается полоса флуоресценции в области 370–430 нм с основным максимумом при 389 нм и плечом при 410 нм. Это совпадает с литературными данными по флуоресценции аморфных областей ПЭТФ. Оказалось также, что интенсивность полосы люминесценции I уменьшается при увеличении величины деформации ε . На зависимость $I - \varepsilon$ влияло и расположение образца по отношению к возбуждающему пучку. Если проекция падающего луча на плоскость образца была параллельна направлению фибрилл в крейзах ("параллельная" позиция), то величины I были выше (рис. 1а). Возможно, это связано с увеличением эффективности действия возбуждающего луча из-за многократного отражения и преломления в ориентированной таким образом системе фибрилл и(или) с частичной поляризацией света, падающего под углом к поверхности образца. Само же понижение интенсивности флуоресценции по мере вытяжки образцов можно было предвидеть, так как возрастание пористости при крейзинге означает уменьшение доли полимера W в единице объема крейзованного образца.

Объемная доля полимера в растягиваемом образце составляет $W = 1/(1 + \varepsilon)$, если поперечное сечение образца при крейзинге не изменяется (случай "идеального" крейзинга). Для крейзинга аморфного ПЭТФ это условие примерно выполняется до деформаций 150–200%, пока еще нет заметного разрушения утончающихся промежутков между крейзами (стенок крейзов) и коллапса микрофибриллярной структуры [1]. Поэтому изменение объемной доли флуоресцирующей части образца можно скомпенсировать, используя нормированную величину I/W . Анализируя данные, следует также учитывать усадку, которая при разгрузке влажных крейзованных образцов нашего типа составляет ~15% от заданной деформации ε [16].

Зависимость такой нормированной интенсивности $I^* = I/[1/(1 + 0.85\varepsilon)]$ от ε показана на рис. 1б.

Хорошо видно, что по мере развития системы крейзов флуоресценция образца усиливается. Пока еще не ясно, связано ли это с изменением флуоресцентных свойств самого полимера при переходе в высокодисперсное ориентированное состояние внутри крейзов или с влиянием микрофибриллярной структуры крейзов. Возможно, что поляризационные методы изучения флуоресценции дадут нам необходимую дополнительную информацию, и обнаруженное явление можно будет использовать для анализа структуры крейзованных систем.

Перед проведением основных адсорбционных экспериментов мы предварительно получили спектры флуоресценции вводимых добавок, находящихся в различных агрегатных состояниях. При возбуждении светом с длиной волны 360 нм раствор ДСБ в пропаноле с концентрацией $c = 5 \times 10^{-4}$ мас. % ($\sim 1.42 \times 10^{-5}$ моль/л) давал полосу флуоресценции в области 360–460 нм с максимумами при 387, 408 и 435 нм. Спектр флуоресценции ДСБ, внедренного в ПС из газовой фазы, был несколько сдвинут в длинноволновую область, а максимумы располагались при 403 и 418 нм. Еще больший сдвиг наблюдали в спектре кристаллов ДСБ, который характеризовался полосой в области 420–500 нм с максимумами при 446 и 466 нм. Растворы РГ-490 в пропаноле давали широкую бесструктурную полосу флуоресценции с максимумом при 490 нм.

При понижении концентрации люминофора в жидкой среде уменьшается нежелательное влияние добавки на структуру крейзованного полимера. Кроме того, повышение концентрации люминофора в образцах может привести к проявлению эффекта концентрационного тушения, искажающего характер флуоресценции. Растигивая ПЭТФ для разных деформаций в растворах с различными концентрациями ДСБ, мы выяснили, что концентрация 5×10^{-4} мас. % является минимальной для наших экспериментов, и в дальнейшем использовали именно такие растворы. При меньших концентрациях искажающее влияние собственной флуоресценции полимера усиливалось настолько, что вызывало кажущийся рост измеряемой флуоресценции при понижении концентрации ДСБ в растворе (рис. 2).

После вытяжки в растворе ДСБ возбуждение крейзованных образцов светом с длиной волны $\lambda = 360$ нм приводило к появлению полосы флуоресценции в области 400–450 нм. Для деформаций 100–350% максимум этой полосы располагался при 418 нм. Но для $\epsilon = 50\%$ максимум смешался к 410 нм, а для $\epsilon = 25\%$ – к 403 нм. По-видимому, при таких ϵ количество ДСБ в крейзованных образ-

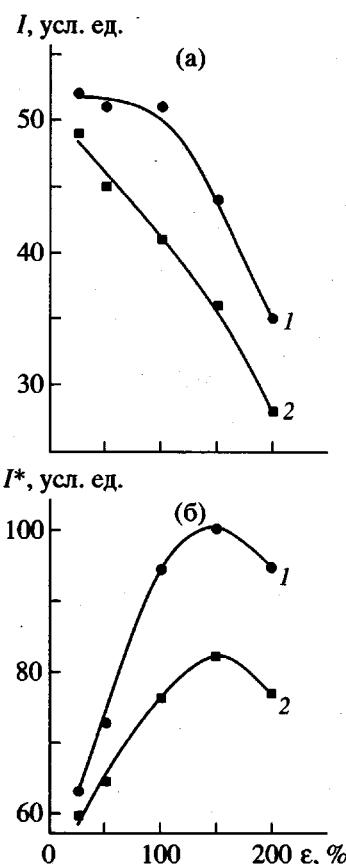


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции (а) и нормированной интенсивности флуоресценции (б) крейзованных образцов ПЭТФ от степени вытяжки в пропаноле: 1 – образец находится в “параллельной” позиции, 2 – образец повернут на 90°.

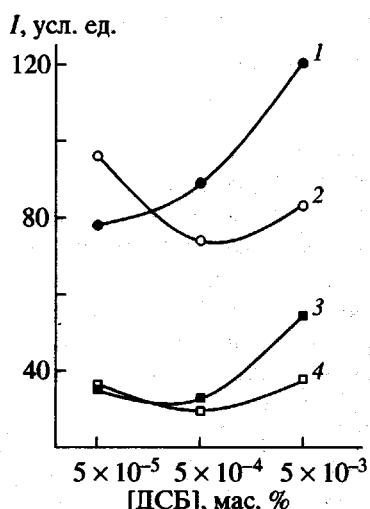


Рис. 2. Влияние концентрации ДСБ в жидкой среде на интенсивность флуоресценции крейзованных образцов, растянутых на 100 (1, 3) и 200% (2, 4) для “параллельной” позиции (1, 2) и после поворота образца на 90° (3, 4).

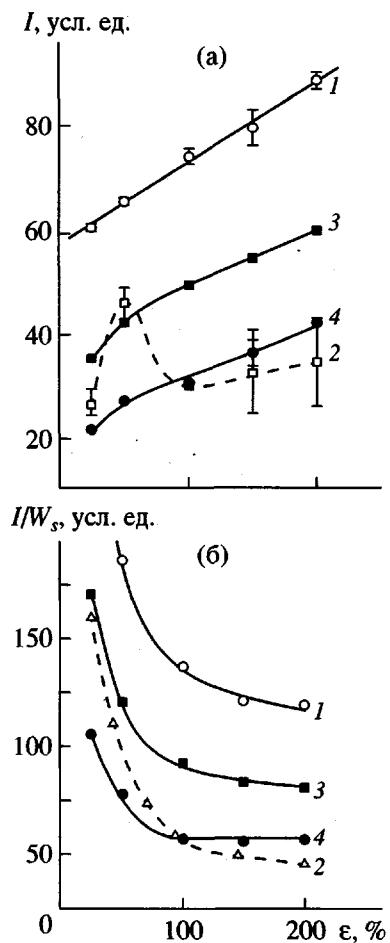


Рис. 3. Влияние вытяжки в пропаноле, содержащем 5×10^{-4} мас. % ДСБ, на интенсивность флуоресценции (а) и нормированную интенсивность флуоресценции (б) крейзованных образцов. Интенсивность измерена по максимуму полосы флуоресценции (1, 2), на длине волны 430 (3) и 450 нм (4) для “параллельной” позиции (1, 3, 4) и после поворота образца на 90° (2).

цах было еще не достаточным для того, чтобы собственная флуоресценция ПЭТФ оказалась пренебрежимо малой, и суперпозиция спектров ПЭТФ и ДСБ вызвала коротковолновое смещение максимума. По мере увеличения ϵ интенсивность флуоресценции ДСБ в крейзованных образцах возрастила (рис. 3а). Положение максимумов при этом было не таким, как в спектре раствора ДСБ, но совпадало с данными, полученными для ДСБ в ПС. Все это позволяло предположить, что наблюдаемая флуоресценция в основном связана с ДСБ, адсорбированным на фибриллах в крейзах, а не с раствором ДСБ, заполняющим микропоры крейзов.

В таком случае было естественно ожидать, что интенсивность флуоресценции окажется пропорци-

ональной площади поверхности фибрилл, которая дает главный вклад в удельную поверхность S крейзованных полимеров. Эта площадь пропорциональна длине фибрилл. Можно показать, что для “идеального” крейзинга величина S в расчете на единицу объема наших крейзованных образцов будет (с учетом усадки при разгрузке) пропорциональна величине $W_s = \epsilon/(1 + 0.85\epsilon)$. Следовательно, нормированная интенсивность I/W_s не должна зависеть от ϵ .

Результаты такой обработки данных показывают (рис. 3б, кривые 1, 2), что при измерении I по максимуму полосы флуоресценции ДСБ это предположение не вполне соответствует действительности. По мере роста ϵ нормированная интенсивность значительно понижается, хотя при $\epsilon \geq 100\%$ спад сильно замедляется. Напомним, что в этой же области деформаций стабилизируется и положение максимума. По-видимому, при меньших ϵ существенный вклад вносит флуоресценция самого полимера, и величины I^* становятся гораздо больше ожидаемых. Чтобы устранить такую помеху, мы измерили интенсивность флуоресценции образцов при 435 и 450 нм (кривые 3, 4 на рис. 3), где влияние флуоресценции самого полимера значительно ослабевает. В этом случае графики зависимости I/W_s от ϵ в области деформаций 100–200% оказались линейными, причем для $\lambda = 450$ нм получили горизонтальную прямую. Таким образом, нам удалось показать, что существует четкая корреляция между интенсивностью флуоресценции добавки в крейзованным образце и параметрами его структуры. Это делает перспективным применение методов люминесцентного анализа при изучении структуры крейзованных полимеров.

Важная дополнительная информация была получена в экспериментах по вытяжке ПЭТФ в пропанольном растворе РТ-490 с концентрацией 5×10^{-4} мас. % ($\sim 1.5 \times 10^{-5}$ моль/л). Растворы этого люминофора при возбуждении светом с $\lambda = 400$ нм дают широкую бесструктурную полосу флуоресценции с максимумом при 490 нм, т.е. вне области собственной флуоресценции полимера. Это позволяет полностью исключить ее искажающее влияние. Рисунок 4 показывает, что интенсивность флуоресценции крейзованных образцов, содержащих РТ-490, зависит от их позиции по отношению к возбуждающему пучку. Так же, как после растягивания ПЭТФ в чистом пропаноле и в растворах ДСБ, при “параллельном” (горизонтальном) расположении крейзованных образцов с РТ-490 получали более высокую интенсивность флуоресценции. Для $\epsilon > 50\%$ в этом случае наблюдали линейное уменьшение нормированной величины

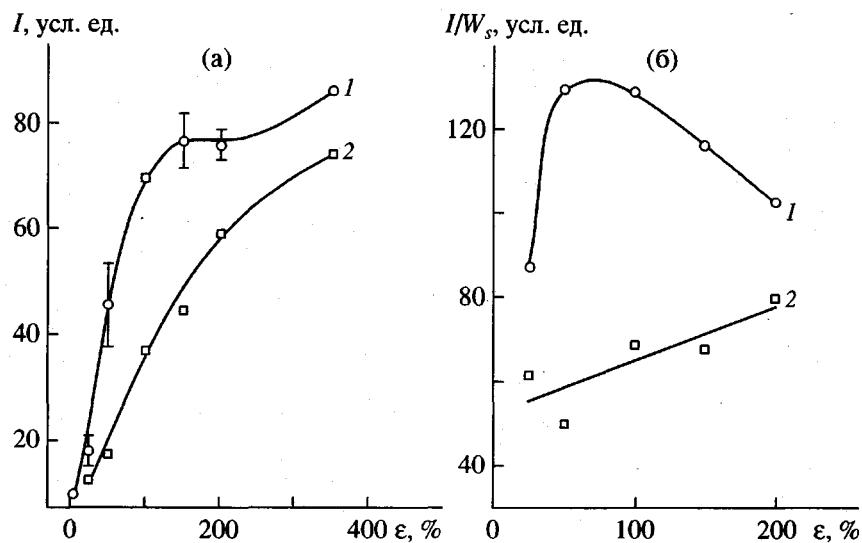


Рис. 4. Влияние вытяжки в пропаноле, содержащем 5×10^{-4} мас. % РТ-490, на интенсивность флуоресценции (а) и нормированную интенсивность флуоресценции (б) крейзованных образцов для “параллельной” позиции (1) и после поворота образца на 90° (2).

I/W_s , причем этот спад был выражен сильнее, чем для образцов с ДСБ (кривые 1 на рис. 4б и 1, 3 на рис. 3б). Наблюдаемый спад нельзя было объяснить эффектом концентрационного тушения люминесценции или “эффектом внутреннего фильтра” [17] в крейзованных образцах, где при увеличении ϵ росло содержание люминофорной добавки. Действительно, при вертикальной установке тех же образцов зависимость $I/W_s - \epsilon$ оказалась линейной, но возрастающей в интервале деформаций 50–200% (кривая 2 на рис. 5б).

В рамках модели “идеального крейзинга” нормированная величина I/W_s , учитывающая изменение объемной доли крейзов при вытяжке образца, характеризует свойства микрофибриллярной структуры внутри крейзов. Известно [1, 4, 18], что при крейзинге аморфного ПЭТФ эта структура формируется на первых стадиях вытяжки и остается неизменной, по крайней мере в интервале деформаций, соответствующих горизонтальному плато напряжений на кривых $\sigma - \epsilon$. Наши образцы давали такое плато при $\epsilon \sim 60$ –200%, так что наблюдавшееся изменение величины I/W_s было вызвано не перестройкой внутренней структуры крейзов. Непостоянство этой величины может быть связано, как отмечено выше, с особенностями прохождения возбуждающего света через крейзованный образец и(или) с поляризационными эффектами. Линейный характер зависимости $I/W_s - \epsilon$ позволяет предположить, что изменения величины I/W_s определяются параметром, который изменяется пропорционально ϵ , но не влияет на концентрацию люминофорной добавки в

крейзованном образце. К таким параметрам относятся, например, расстояние между стенками крейза или длина фибрилл в крейзе. Эти параметры могут влиять на процессы преломления и рассеяния света в наших образцах, причем по-разному в зависимости от позиции (ориентации) образца. Однако пока еще трудно судить, насколько корректна эта гипотеза.

Наряду с изучением флуоресценции мы исследовали спектры поглощения ПЭТФ после вытяжки в растворе пропанол–ДСБ с концентрацией последнего 5×10^{-4} мас. %. Данные абсорбционной спектроскопии хорошо коррелировали с результатами люминесцентного анализа. Предварительные оценки показывают, что концентрация ДСБ в крейзованных образцах намного (в несколько раз) превышает концентрацию ДСБ в исходном растворе. Время пребывания образцов в жидкости было заведомо достаточным как для выравнивания концентрации ДСБ в жидкой среде снаружи и в микропорах крейзов, так и для установления адсорбционного равновесия внутри крейзов. Площадь плоской молекулы ДСБ составляет около 10^{-14} см^2 , так что весь адсорбированный люминофор занимает не более нескольких долей процента от общей площади внутренней поверхности наших крейзованных образцов, и адсорбционный слой далек от насыщения. Результаты показывают, что даже в этом случае адсорбат дает основной вклад и в поглощение, и в люминесценцию крейзованных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Studies in Polymer Science 13. Amsterdam; Lausanne; New York; Oxford; Shannon; Tokyo: Elsevier, 1995.
2. Никонорова Н.И., Стаканова С.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1311.
3. Пат. 2104762. Россия. 1998.
4. Kramer E.J., Berger L.L. // Adv. Polym. Sci. 1990. V. 91/92. P. 1.
5. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 744.
6. Синевич Е.А., Аржаков М.С., Крыкин М.А., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 969.
7. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1521.
8. Yekta A., Masoumi Z., Winnik M.A. // Can. J. Chem. 1995. V. 73. P. 2021.
9. Nobbs J.H., Bower D.I., Ward I.M. // Polymer. 1976. V. 17. № 1. P. 25.
10. Краевский В.Г., Садовский Н.А., Горбацевич О.Б., Музафаров А.М., Мякушев В.Д., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Стрелкова Т.В., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 714.
11. Нурмухаметов Р.Н., Рыжакова Н.В. // Российский хим. журн. 1998. Т. 62. № 4. С. 45.
12. Калечиц И.И., Кузьмин М.Г., Луковкин Г.М., Садовский Н.А., Ярышева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2230.
13. Калечиц И.И., Кузьмин М.Г., Банацкая М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1698.
14. Gohil R.M., Salem D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 11. P. 1989.
15. Clauss B., Salem D.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8328.
16. Синевич Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1947.
17. Левшин Л.В., Салецкий А.М. // Оптические методы исследования молекулярных систем. М.: МГУ, Ч. 1. 1994.
18. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 276.

Application of Luminescent Spectroscopy for the Analysis of the Structure of Crazed Poly(ethylene Terephthalate)

E. A. Sinevich, N. V. Ryzhakova, R. N. Nurmukhametov, and N. F. Bakeev

Karpov Institute of Physical Chemistry State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—Organic luminophores were found to be capable of effective adsorption within the PETF crazes. Examination of the luminescence and absorption spectra showed that adsorbate provides a main contribution to both absorption and luminescence of the crazed sample even when the adsorbed layer in crazes is far from saturation. Fluorescence intensity was shown to increase with increasing the tensile strain of the samples in the presence of a liquid medium and to correlate with an increase in the specific inner surface of the crazed polymer. In this case, the experimental time is rather short (minutes) so that the above results may serve as a basis for creating a new method of characterization of the structural parameters of the crazed membrane supports and other highly disperse microporous systems.