

·研究简报·

聚对苯二甲酸乙二酯荧光光谱的激发波长依赖性研究*

刘文涛 田兴友 郑瑾 崔平**

(中国科学院固体物理研究所 材料物理重点实验室 合肥 230031)

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯(PET), 荧光光谱, 激基缔合物, 基态二聚体

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的荧光光谱已经得到了相当广泛和深入的研究^[1, 2]. 当激发波长位于 310 ~ 360 nm 时, 可以观察到位于 360 ~ 390 nm 范围的荧光发光. 这部分荧光的来源有很多争议, 至今未取得一致的看法, 有作者认为, 此处的荧光发光是 PET 链段上苯环之间的相互作用形成的基态二聚体(ground-state dimer)引起的发光^[3]; 还有人认为这是苯环基团之间相互作用形成的激基缔合物的发光(excimeric emission)^[4]. 另外, PET 的荧光谱还有两处较弱的发光波段. 其中之一位于 400 ~ 450 nm, 这是一个无结构的发射峰, 一般在低温条件下出现, 其相对强度随老化时间的延长而逐渐增强, 有人认为这是属于 ET(ethylene terephthalate)结构单元的磷光光谱^[1]; 胡永其等对其进行详细的研究后认为这是 PET 非晶区受激发羰基和苯环相互作用形成的激基复合物(exciplex)的发光^[5]. 进一步探索和认识高分子材料的荧光光谱对于了解其微观结构和应用荧光技术分析其结构特征具有重要意义^[6-8].

本文采用 300 nm 以下和 300 ~ 360 nm 范围内的不同波长的激发光激发, 研究了 PET 薄膜的荧光对激发波长的依赖关系, 并根据实验和文献对 360 ~ 390 nm 范围内的发光机理进行了分析和解释.

1 材料制备

实验所用的 PET 切片试样在本实验室制备得到^[9], 特性粘度为 0.65 dL/g. 切片在 120℃ 干燥 12 h, 然后在双螺杆挤塑机中熔融, 铸成 0.2 mm 厚的片材. 结晶度分别由密度法和 DSC 法测定. 由液体比重天平测得的 PET 的密度为 1.3442 g·cm⁻³, 由此计算的结晶度为 8.3%^[10]. 由差示热

分析^[11]计算得到 PET 的结晶度为 12.4%. 两种方法得到的结晶度虽然有一定的差别, 但都表明 PET 片材的结晶度较低, 因此, 总的来说 PET 片材的结晶度在 10% 左右, 这同其它作者研究所用的 PET 材料在结构上是一致的^[1].

2 荧光光谱测量

荧光光谱是在 Edinburgh Instruments FLP920 荧光/磷光寿命分光光度计上测得的. 激发和发射狭缝均为 1 nm.

根据 PET 的激发光谱(如图 1)的特征, PET 的光致荧光光谱测试分两部分进行, 一部分激发波长小于 300 nm, 另一部分从 310 nm 开始到 360 nm. 首先分别用 290 nm 和 330 nm 作为激发光得到两个 PET 的发射谱, 其次用发射谱中的光强最强的峰所对应的波长和次级发射峰所对应的波长作为发射光, 分别扫描得到相应波长的激发谱. 最后为了研究 PET 的荧光光谱与激发波长的关系, 再根据激发谱的特征分几个波段以 1 nm 为间隔(图中只列出部分结果)做各个激发波长的发射谱.

3 激发波长小于 300 nm 时 PET 材料的荧光光谱

PET 在 300 nm 以下激发主要的荧光发光位于 375 nm, 发射光的光强随着激发波长的增加而逐渐增强, 在激发波长为 290 nm 时达到最大值. 这与许多作者在实验中得到的结果一样^[2, 6], 并且有理论支持^[12].

4 激发波长在 310 ~ 360 nm 时 PET 的荧光光谱

图 2 所示为 PET 在激发波长 310 ~ 321 nm 时的本体荧光发射光谱. 从图中可以看出, 当 PET 的激发波长小于最强的激发光波长 $\lambda_m = 321$ nm 时, 随着激发光波长的增加, 荧光主峰分裂成位于 367 nm 和 387 nm 附近的两个峰, 说明发射光谱中

最强的激发光所对应的激发波长激发了 PET 的某种不同于 375 nm 发射的激发状态。

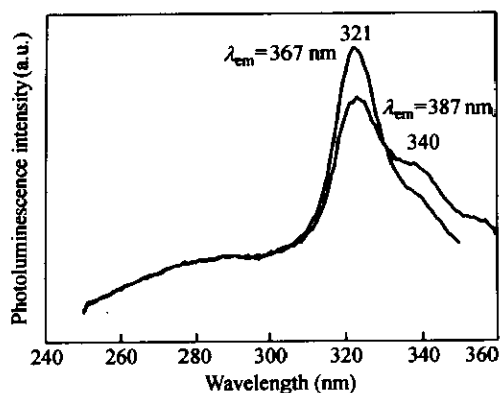


Fig. 1 Excitation spectrum of PET for emission at 367 nm and 387 nm, integrated at 290 nm

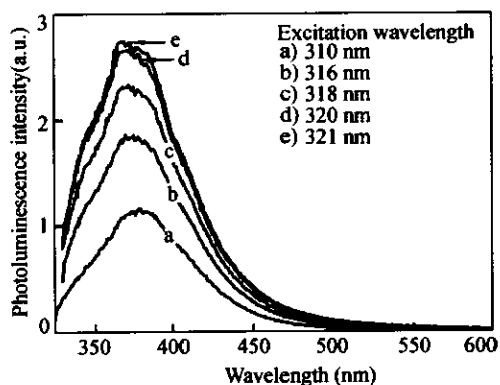


Fig. 2 Intrinsic photoluminescence of PET, $\lambda_{ex} = 310 \sim 321$ nm

图 3 所示为 PET 在用 321 ~ 340 nm 的光激发时的荧光光谱. 随着激发波长的增加, 发射光谱中 I_{367} 相对于 I_{387} 发生相对消长变化, I_{367} 相对于 I_{387} 逐渐减弱. 当激发波长大于 326 nm 以后, I_{387} 开始超过 I_{367} , 并继续增长, 而 I_{367} 则继续下降. 在 367 和 387 nm 之间产生一个强度不随激发波长变化的等消光点 (isoextinction), 或者说是等发射点 (isoemission).

310 ~ 340 nm 范围内激发 PET 荧光的 $I_{387} : I_{367}$ 相对变化趋势见下图 4. 从图上可以看出, $I_{387} : I_{367}$ 随激发波长的改变几乎成线性变化. 这也就是说, I_{387} 的增加是总是伴随着 I_{367} 的减小而发生的.

这个结果与 Hemker^[6] 10 年前报道的结果是相似的. 当时, 他对 260 nm 到 380 nm 范围内以 10 nm 为间隔进行激发的 PET 的荧光光谱进行了研究. 从他们所报道的结果上可以看出荧光主峰的强度和形状都随着激发波长的变化而发生改变,

但他们未对 PET 的发射谱随激发波长的变化而出现规律性变化的现象进行说明和解释. 我们认为这种发射谱随激发波长的改变而发生有规律的变化是和发射机理有关的.

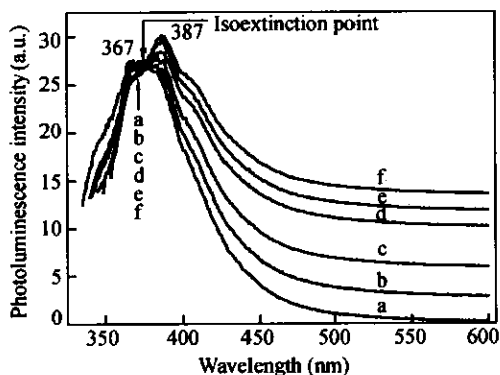


Fig. 3 Intrinsic photoluminescence of PET, excitation wavelength from (a) to (f) as 321, 326, 328, 332, 334, 339 nm

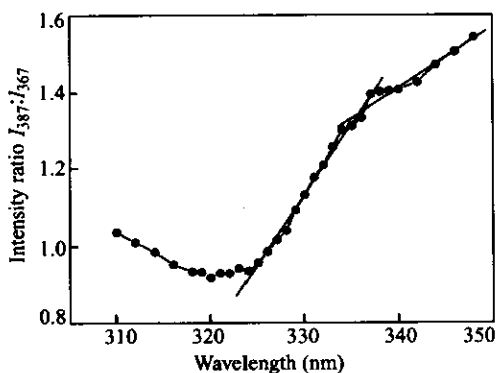


Fig. 4 Relative relations between I_{367} and I_{387} with excitation wavelength

另外, 从图 3 中还可以看出, 当激发波长大于 330 nm 以后, 出现了一个新的位于 410 nm 附近的右肩峰. 胡永其^[5] 等认为, 与羰基有关的发射峰 410 nm 和 445 nm 都随着物理老化的发生而增强, 新出现在 410 nm 附近的右肩峰是芳环基团和羰基共同作用形成的激基复合物发光.

实验研究和计算表明^[12,13], 处于 360 ~ 390 nm 范围内 PET 的荧光发光都是激子发光. 但是上面的结果表明处于 360 ~ 390 nm 范围内 PET 的荧光光谱随着激发波长的变化而发生两个发射峰相互消长的变化, 因此把 PET 在 360 ~ 390 nm 整个范围内的发光归结为一种机制的观点是不全面的. 首先, 通过我们的测试得到, 用不同范围内的光激发时, PET 的发射光谱在 360 ~ 390 nm 内的结构是不同的, 用 310 ~ 360 nm 范围内的激发光激发时, PET 在同一范围内发光谱是兼有主峰和肩峰的有

结构发光谱.如果把 360 ~ 390 nm 范围内的发光算作一个峰的话,那么这个发光峰是半高宽约为 40 nm(0.35 eV)的宽谱带,而且,从图上可以看出,大部分发光谱带的形状都是不对称的.宽带和不对称意味着发光包含不同的机制^[14];其次,在用 310 ~ 355 nm 范围内的光激发时,PET 的发光谱在 367 nm 和 387 nm 处的相对发光强度出现了相对消长变化;位于 375 nm 处的荧光强度不随激发波长变化的等消失点的出现说明,位于这点两边的发射峰来源于不同的激发单元.最后,从激发谱上来看,387 nm 发射峰所对应的激发谱在 340 nm 有一个和 387 nm 发射光强度增强相应的峰.图 1 已经列出发射波长分别为 367 nm 和 387 nm 的 PET 相应的激发光谱.图中可以看出 387 nm 与 367 nm 的激发光谱相比有比较大的差别,这主要体现在位于 340 nm 的激发与 321 nm 激发的相对强度差异上.在发射波长为 367 nm 时,在 340 nm 的激发光强 I_{340} 与在 321 nm 处的激发光 I_{321} 相比 $I_{340} : I_{321}$ 为 0.445,而当发射波长为 387 nm 时 $I_{340} : I_{321}$ 却为 0.707,几乎是前者的 1.5 倍.这说明,340 nm 的激发光对于 387 nm 的发射的贡献要比对 367 nm 发

射的贡献大的多.这也就是说,当用 321 nm 激发时,发射光将以 367 nm 为主;当用 340 nm 的紫外光激发时,PET 将更倾向于产生 387 nm 的发射.

根据以上的结果和文献报道,我们认为形成 367 nm 和 387 nm 发射不是激基缔合物或者基态二聚体单独引起的,可能是二者的共同贡献,根据它们的发光特征和所处的波段,367 nm 的发射可能是激基缔合物的发光^[1],而 387 nm 发射则可能是基态二聚体的发光^[3].这样,对 PET 荧光光谱在 360 ~ 390 nm 范围内随激发波长变化可能的解释是,在激发波长较短时,PET 的激发态主要是以激基缔合物为主,部分激发态通过能量转移或者电子输运将能量传递到附近的芳环基团,形成一小部分基态二聚体的发射.当激发波长比较大时,如超过 321 nm 以后,由于激发光能量的降低,所能激发起处在较高激发态上的激基缔合物的几率就会相应减小,而处在较低激发态的基态二聚体被激发的几率升高,其发射光强度也就相应逐渐比 367 nm 的发射光强度要高.这个结果将需要通过分别改变激基缔合物和基态二聚体出现的条件来进一步的确认,相关的研究工作正在进行中.

REFERENCES

- 1 Teysaèdre G, Menegotto J, Laurent C. *Polymer*, 2001; 42: 8207 ~ 8216
- 2 Zhang Ruiyun(张瑞云), Luo Xiaokai(罗筱烈), Ma Dezhu(马德柱). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 1995, 12: 88 ~ 90
- 3 Itagaki H, Itagaki Y, Kobayashi N. *Polymer*, 1996, 37: 3553 ~ 3558
- 4 Qian Renyuan(钱人元), Bai Fenglian(白凤莲), Chen Shangxian(陈尚贤). *Science of China (Series B)(中国科学(B 辑))*, 1981, 23: 1426 ~ 1429
- 5 Hu Yongqi(胡永其), Jin Xigao(金熹高), Chen Liusheng(陈柳生), Qian Renyuan(钱人元). *Science of China (Series B)(中国科学(B 辑))*, 1996, 26: 35 ~ 40
- 6 Hemker D J, Frank C W, Thomas J W. *Polymer*, 1988, 29: 437 ~ 447
- 7 Hennecke M, Kurz K, Fuhrmann J. *Macromolecules*, 1992, 25: 6190 ~ 6194
- 8 Chen L S, Jin X G, Du J H, Qian R Y. *Makromol Chem*, 1991, 192: 1399 ~ 1409
- 9 Liu W T, Tian X Y, Cui P, Li Y, Zheng K, Yang Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91: 1229 ~ 1332
- 10 Dong Wei(董伟), Zhao Jun(赵军), Li Zhaoxu(李朝旭), Guo Meili(过梅丽), Zhao Delu(赵得禄), Fan Qingrong(范庆荣). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (3): 353 ~ 360
- 11 Menegotto J, Demont P, Berbes A, Lacabanne C. *J of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999, 37: 3494 ~ 3503
- 12 LaFemina J P, Carters D R, Bass M B. *J of Physical Chemistry*, 1992, 96: 2767 ~ 2772
- 13 LaFemina J P, Arjavalangam G. *J of Physical Chemistry*, 1991, 95: 984 ~ 988
- 14 Fang Rongchuan(方容川). *Solid State Spectroscopy(固体光谱学)*. Hefei(合肥): Press of University of Science and Technology of China(中国科学技术大学出版社), 2001. 184 ~ 187

EXCITATION DEPENDENCE OF THE PHOTOLUMINESCENCE IN POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

LIU Wentao, TIAN Xingyou, ZHENG Jin, CUI Ping

(*Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

Abstract The photoluminescence spectrum of poly(ethylene terephthalate) (PET) excited by light with wavelength in the reign from 260 to 360 nm was investigated. When the excitation wavelength was shorter than 300 nm, it was observed that the profile and structure of the photoluminescence spectrum of PET did not change with the increase of the excitation wavelength. When the excitation wavelength was longer than 300 nm, the wavelength dependence of the spectrum was observed. Excited in the reign from 300 nm to the value that was a little larger than the maximum excitation wavelength, there was only one main peak at 367 nm in the photoluminescence spectrum. However, with the continued increasing of the excitation wavelength, another peak appeared at 387 nm and its intensity increased accompanying with the decrease of the intensity of the peak at 367 nm. At last, the peak at 387 nm became the main peak and the peak at 367 nm changed to the second main peak. It was suggested that the photoluminescence of 367 nm and 387 nm would rather come from the excimeric emission and the ground state dimmer, respectively, than origin from the same emitting center.

Key words Poly(ethylene terephthalate), Photoluminescence spectrum, Excimeric emission, Ground-state dimmer