

УДК 541.64 : 543.422.4

**АНИЗОТРОПИЯ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ ЭКСТРУДИРОВАННОЙ
ПЛЕНКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФАЛАТА**

Стаськов Н. И., Головачев В. И., Гусев С. С.

Метод спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения использован для исследования анизотропии поглощения по трем главным направлениям экструдированных пленок ПЭТФ с целью изучения состояния ориентации и кристалличности приповерхностных слоев и объема полимера. По поведению спектральных распределений фазовых полос поглощения в неполяризованном и поляризованном свете показано наличие преимущественной ориентации осей макромолекул вдоль нормали к поверхности пленки. Характер изменения относительных интенсивностей фазовых полос свидетельствует также о более высокой кристалличности объема, чем приповерхностных слоев.

В последнее время появились сообщения, в которых спектрофотометрия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) используется для изучения надмолекулярной структуры полимеров. Например, в работах [1–3] указанный метод совместно с данными по пропусканию использовался для выявления различий в структуре приповерхностных слоев и объема пленок ПЭ и ПЭТФ. Однако, если для естественного света в методе пропускания отсутствует преобладающее направление колебаний вектора напряженности электрического поля волны E_0 , то при полном внутреннем отражении в менее плотной среде составляющие этого вектора различны в плоскости падения E_{\parallel} и в направлении, перпендикулярном последней E_{\perp} [4]. Так как поглощение диполя P пропорционально произведению $(E_0 P_i)^2$, где $i=x, y, z$, то на измеряемые интенсивности поглощения в неполяризованном свете по методу НПВО будет влиять положение оси (или плоскости) преобладающей ориентации анизотропного образца относительно плоскости падения. Поэтому неполяризованное излучение в методе НПВО может быть использовано для изучения ориентации с предварительным учетом поляризующей способности прибора совместно с приставками. Обычно такой учет не производится, а значит, не проводится оценка различий в поглощении по трем взаимно перпендикулярным направлениям, что приводит к определенным ошибкам в выводах при сравнении с поглощением по методу пропускания.

В данной работе методом НПВО проведено исследование ИК-поглощения по трем взаимно перпендикулярным направлениям с целью изучения состояния кристалличности и ориентации пленки ПЭТФ.

Пленку ПЭТФ толщиной $\sim 400 \text{ мкм}$ получали экструзией расплава полимера. Спектры НПВО в неполяризованном и поляризованном свете записывали на спектрофотометре UR-20 с использованием приставки однократного отражения [5] и германьевого поляризатора ($P \approx 99\%$), помеченного перед входной щелью монохроматора. Поворотом поляризатора обеспечивалась параллельная и перпендикулярная поляризация излучения относительно плоскости падения.

Систему координат привязывали к пленке следующим образом: ось x направлялась вдоль экструзии, z — нормальна поверхности пленки, а y —

лежала в плоскости пленки и была перпендикулярна плоскости xz . Для пленки, полученной путем экструзии из расплава при отсутствии ориентирующих воздействий, можно предположить изотропность оптических свойств. Использование неполяризованного ИК-излучения для исследования состояния кристалличности приповерхностных слоев и в объеме ПЭТФ предопределило запись спектров НПВО в двух вариантах. По первому из

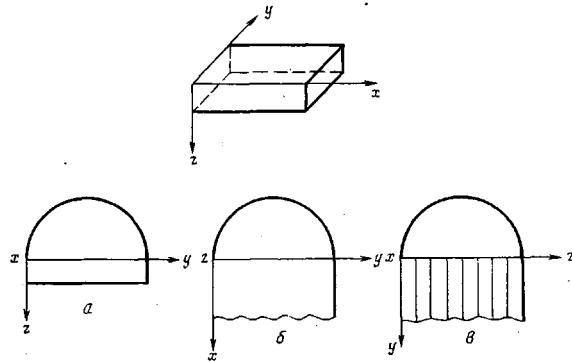


Рис. 1. Схема расположения системы координат и полимерных пленок относительно элемента НПВО. Плоскость падения лежит в плоскости рисунка

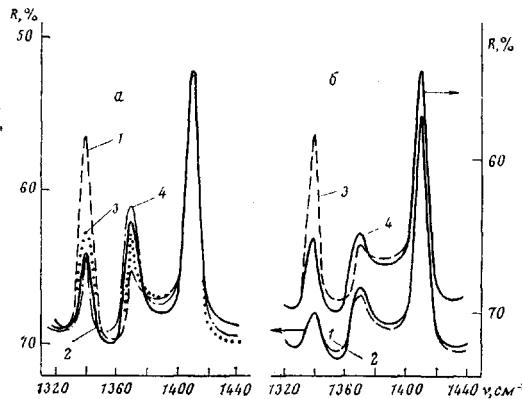


Рис. 2. ИК-спектры НПВО ПЭТФ (угол падения 45°):
а — пленки (2, 4) и стопы пленок (1, 3) в неполяризованном свете; б — пленки (1, 2) и стопы пленок (3, 4) в поляризованном свете

них пленку поверхностью (плоскостью xy) прижимали к элементу внутреннего отражения так, что ось x оказывалась перпендикулярной плоскости падения (рис. 1, а). При таком расположении спектральному исследованию подвергались сугубо приповерхностные слои. Размеры их задаются глубиной проникновения излучения в полимер согласно выражению

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}},$$

где λ — длина волны, n_1 — показатель преломления элемента внутреннего отражения (KRS-5, $n_1=2,4$) и n_{21} — относительный показатель преломления исследуемого образца. Для ПЭТФ в области $1300-1450 \text{ см}^{-1}$ значение d_p не превышало $0,28 \lambda$. По второму варианту (рис. 1, б) стопа тех же пленок прижималась к элементу торцевой стороной так, что ось z совпадала с направлением нормали к плоскости падения. При такой укладке исследовали поглощение тонкого слоя вдоль сечения пленок плоскостью

xz, т. е. спектральные характеристики полимера в объеме. На рис. 2, *a* представлены спектры НПВО пленок ПЭТФ в области 1320–1440 см^{-1} для указанных способов укладки полимерных образцов. Известно [6], что относительные интенсивности конформационно чувствительных полос при 1340 и 1370 см^{-1} ($\gamma_w(\text{CH}_2)$ — колебания *транс*- и *гош*-конформации этиленгликолового остатка молекулы ПЭТФ соответственно) могут характеризовать степень упорядоченности изучаемого полиэфира. Полоса при 1410 см^{-1} используется в качестве «внутреннего стандарта» для ПЭТФ [7], по относительной интенсивности которой судят о качестве контакта между элементом и исследуемой пленкой. Очевидно, если исследуемый объект изотропен и однороден, то наблюдались бы практически одинаковые спектральные распределения при любой укладке как стопы пленок, так и одной пленки относительно плоскости падения. Измерения же спектров стопы и пленка показали, что спектральные распределения практически совпадают в случае укладок пленки соответственно осьми *x* и *y* перпендикулярно плоскости падения (рис. 2, *a*, кривые 2 и 4); в случае укладок стопы пленки соответственно осьми *z* и *x* (рис. 1, *b* и *c*) перпендикулярно плоскости падения спектральные распределения отличаются (кривые 1, 3). Приведенные данные показывают, что, во-первых, приповерхностный полимерный слой толщиной d_p изотропен в плоскости *xy* пленки, но по спектральным характеристикам отличен от подобного слоя пленки по сечению *xz*; во-вторых, для слоя пленки по сечению *xz* сильно выражена анизотропия поглощения в плоскости этого слоя. Такие выводы следуют непосредственно при использовании аппарата Флорни [8], если оптическую плотность в неполяризованном свете, например полосы при 1340 см^{-1} в спектре пленки, представить как сумму:

$$\begin{aligned} \left(\ln \frac{1}{R} \right)_x &= \alpha_1 k_x + \beta_1 k_y + \gamma_1 k_z \quad (\text{для } x\text{-укладки}) \\ \left(\ln \frac{1}{R} \right)_y &= \alpha_2 k_x + \beta_2 k_y + \gamma_2 k_z \quad (\text{для } y\text{-укладки}) \end{aligned} \quad (1)$$

В уравнениях системы (1) α , β и γ — функции угла падения, относительного показателя преломления вещества и поляризующей способности прибора с приставками НПВО; k_x , k_y и k_z — безразмерные показатели поглощения в выбранной системе координат. Из наблюдаемого равенства оптических плотностей $\left(\ln \frac{1}{R} \right)_x = \left(\ln \frac{1}{R} \right)_y$ и при изотропии показателей преломления полимерной пленки ($n_{xz} \approx n_{xy} \approx n_{zz} = n_{zi}$), которая, в свою очередь, как показал расчет, обеспечивает равенства функций $\alpha_1 = \alpha_2$, $\beta_1 = \beta_2$, $\gamma_1 = \gamma_2$, следует равенство показателей поглощения $k_x = k_y$. Следовательно, по оптическим свойствам в плоскости *xy* исследуемая пленка изотропна. Сравнение подобным образом оптических плотностей из спектров НПВО стопы пленок

$$\begin{aligned} \left(\ln \frac{1}{R} \right)_z &= \alpha k_z + \beta k_x + \gamma k_y \quad (\text{при } z\text{-укладке}) \\ \left(\ln \frac{1}{R} \right)_x &= \alpha k_x + \beta k_z + \gamma k_y \quad (\text{при } x\text{-укладке}) \end{aligned} \quad (2)$$

показывает, что в случае наблюдаемого $\left(\ln \frac{1}{R} \right)_z > \left(\ln \frac{1}{R} \right)_x$ имеет место неравенство

$$(\alpha - \beta) k_z > (\alpha - \beta) k_x \quad (3)$$

Расчет коэффициентов α и β с использованием значения показателя преломления ПЭТФ в области 1340 см^{-1} , равного 1,44, и интервала рабочих углов падения для элемента из KRS-5 показал, что всегда $\alpha > \beta$. Тогда из неравенства (3) следует, что $k_z > k_x$. Таким образом, различия в интенсивностях полос в спектрах НПВО при приведенных выше укладках стопы пленок и пленки относительно плоскости падения указывают на существование спонтанной ориентации молекулярных цепей при экструзии полимера. Макромолекулы укладываются таким образом, что результирующий момент перехода для полосы при 1340 см^{-1} имеет преимущественное направление вдоль оси z ($k_z > k_x, k_y$), а для полосы при 1370 см^{-1} — в плоскости xy ($k_z < k_x, k_y$). Принимая во внимание, что изменение дипольного момента веерного колебания CH_2 -групп этиленгликолового остатка в упорядоченной области ($\nu = 1340 \text{ см}^{-1}$) происходит под углом $\sim 26^\circ$ относительно оси молекулы [9], а изменение дипольного момента того же колебания в неупорядоченной области ($\nu = 1370 \text{ см}^{-1}$) под углом более чем 54° , можно полагать, что оси макромолекул преимущественно ориентированы в направлении нормали к поверхности пленки. Следовательно, по нашему мнению, следует обращать внимание на методические условия использования методов НПВО и пропускания при изучении фазового состояния полимера. Формальное применение метода НПВО без учета возможной анизотропии поглощения за счет ориентации структурных элементов вдоль нормали к поверхности образца может приводить к завышению (для π -полос) или уменьшению (для σ -полос) интенсивностей поглощения, что при сравнении с данными по методу пропускания приведет к ошибочным выводам.

Конкретное состояние ориентации исследуемой полимерной пленки может быть выяснено с использованием перпендикулярно поляризованного излучения. На рис. 2, б представлены такие спектральные распределения в поляризованном свете при укладке пленки осьми x и y (кривые 1, 2) и стопы пленок осьми z и x (кривые 3, 4) перпендикулярно плоскости падения. Анализ приведенных спектров полностью подтверждает сделанные выше выводы о распределении молекулярных цепей в экструдированной пленке относительно системы xyz .

Для качественной оценки содержания кристаллической и неупорядоченной частей в объеме и в приповерхностных слоях полимерной пленки влияние ориентации исключалось нахождением средних оптических плотностей для полос при 1340 и 1370 см^{-1} по выражению из [10]

$$D_0 = \frac{\left(\ln \frac{1}{R} \right)'_x + \left(\ln \frac{1}{R} \right)'_y + \left(\ln \frac{1}{R} \right)'_z}{3},$$

где $\left(\ln \frac{1}{R} \right)'_x, \left(\ln \frac{1}{R} \right)'_y, \left(\ln \frac{1}{R} \right)'_z$ — пронормированные на «внутренний

стандарт» оптические плотности для соответствующих укладок пленки осьми x, y и стопы осью z нормально плоскости падения, когда исследовались приповерхностные слои. Когда исследовали объем пленки, производили укладку стопы пленок осьми x, y, z нормально плоскости падения. Составляющую поглощения вдоль оси z для приповерхностного слоя пленки оценивали также с привлечением параллельной компоненты ИК-излучения по методике [8]. В последнем случае значение k_z получилось меньше, чем рассчитанное из перпендикулярной составляющей поляризации излучения для укладки стопы пленок осью z перпендикулярно плоскости падения. Это отклонение, вероятно, обусловлено следующим. На первый взгляд кажется, что в приповерхностном слое пленки более выражена плоскостная ориентация макромолекул. Однако в силу того, что физический контакт пленки с элементом НПВО при угле падения 45° для полос «внут-

«внутреннего стандарта» не обеспечивает выполнения отношения $\left(\ln \frac{1}{R}\right)_{\parallel} / \left(\ln \frac{1}{R}\right)_{\perp} = 2$, все же нельзя однозначно утверждать, что в приповерхностных слоях более выражена плоскостная ориентация. Поэтому при вычислении D_0 для приповерхностных слоев использовалась заведомо большая величина k_z , полученная из спектров стопы пленок. На рис. 3 представлен ход изменения D_0 для полос поглощения при 1340 и 1370 см^{-1} , как функции глубины проникновения d_p . При расчете последней значения показателей преломления для указанных полос рассчитывали по [11] и принимали их равными $1,44$ и $1,52$ соответственно. Приведенные данные показывают, что объем пленки оказывается более кристаллическим, чем приповерхностные слои. Несколько различный наклон зависимостей D_0 от глубины проникновения связан в определенной степени с тем, что среднее значение показателя преломления полосы «внутреннего стандарта» при 1410 см^{-1} ($\sim 1,48$) не совпадает с показателями преломления исследуемых полос. Такой вывод непосредственно следует из теории [8], если $n_{\text{кр}} < n_{\text{станд}} < n_{\text{ам}}$ при постоянстве показателя поглощения k . В то же время на поведение зависимости D_0 от глубины проникновения может влиять возможное существование градиента кристаллической и аморфной частей полимера.

Могилевский филиал Института
физики АН БССР

Поступила в редакцию
14 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веттергренъ, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. Чмель, Высокомолек. соед., A17, 1546, 1975.
2. J. P. Luongo, H. Schonhorn, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1649, 1968.
3. M. R. Padhye, Angew. Makromolek. Chem., 39, 149, 1974.
4. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, под ред. В. А. Никитина, «Мир», 1970.
5. В. И. Головачев, С. С. Гусев, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 6, 202.
6. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, под ред. Э. Ф. Олейника, «Химия», 1976.
7. Н. И. Стасьев, С. С. Гусев, В. И. Сушков, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 1111, 1976.
8. P. A. Floyrnoy, W. J. Schaffers, Spectrochim. acta, 22, 5, 1966.
9. Н. И. Стасьев, С. С. Гусев, Высокомолек. соед., A18, 1654, 1976.
10. H. W. Siesler, Makromolek. Chem., 176, 2451, 1975.
11. J. Fahrenfort, W. M. Visser, Spectrochim. acta, 18, 1103, 1962.

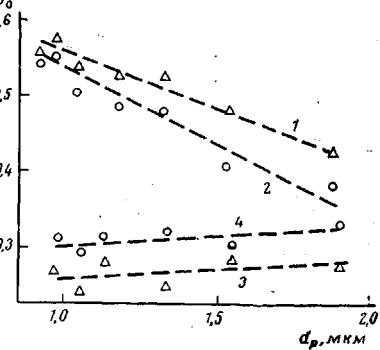


Рис. 3. Зависимости оптических плотностей фазовых полос D_0 от глубины проникновения d_p :
 1 — 1340 , 3 — 1370 см^{-1} для объема полимера; 2 и 4 — для приповерхностного слоя