

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПЛЕНКАХ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Сайдов Г. В., Бернштейн Е. В., Барбанель Л. Ю.

Методом жидкостной спектроскопии внутреннего отражения измерены ИК-спектры промышленных пленок политетрафторэтилена в области 1000–1300 см⁻¹. Определены спектры показателей поглощения и преломления. По дихроизму ИК-полос политетрафторэтилена в приближении частичной осевой ориентации вычислены углы, характеризующие преимущественную ориентацию макромолекул в поверхностном слое пленок. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что степень ориентации макромолекул в поверхностном слое исследованных полимерных пленок существенно выше, чем в их объеме.

Известно [1, 2], что физико-химические и механические свойства полимеров во многом зависят от их надмолекулярной структуры и, в частности, от характера ориентации макромолекул. Для исследования надмолекулярной структуры полимеров широко применяются такие методы, как микроскопия, спектроскопия, рентгено-, электроно-, нейтронография и некоторые другие [3, 4]. Особое место среди них занимают методы ИК-спектроскопии пропускания и отражения. Они чаще других используются для решения задач, связанных с определением ориентации макромолекул в полимерных пленках [5, 6].

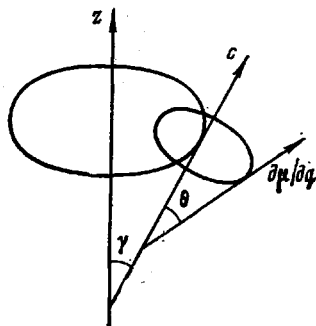


Рис. 1. Модель частичной осевой ориентации [6]: z — ось вытяжки пленки; c — ось макромолекулы; μ — дипольный момент перехода; θ — угол между направлением дипольного момента перехода μ и осью c ; γ — угол, характеризующий ориентацию макромолекулы относительно выбранного направления

Эффективность ИК-спектроскопии как метода исследования ориентации макромолекул объясняется прежде всего тем, что направление дипольного момента перехода μ любого колебания, активного в ИК-спектре полимера, существенным образом зависит от взаимного расположения отдельных групп и сегментов макромолекулярной цепи. Вследствие этого появляется возможность на основе более или менее совершенных моделей определить характер зависимости между параметрами ориентации макромолекул и дихроизмом ИК-полос. Одна из таких моделей приведена на рис. 1. Она предполагает наличие вращательной симметрии относительно оси вытяжки пленки и преимущественную ориентацию макромолекул в направлении этой оси [6]. В этом случае связь между величиной дихроичного отношения $A_{x,z}$ и параметром ориентации имеет вид [6]

$$A_{x,z} = \frac{\kappa_x}{\kappa_z} = \frac{\sin^2 \theta + S}{2 \cos^2 \theta + S}, \quad (1)$$

где κ_x , κ_z — показатели поглощения пленки в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси вытяжки z соответственно; θ — угол между

направлением дипольного момента перехода μ и осью макромолекулы c (рис. 1).

В приближении адекватного расположения макромолекул относительно оси z параметр ориентации S связан с углом γ простым соотношением [7]

$$S = \frac{2 \sin^2 \gamma_0}{2 - 3 \sin^2 \gamma_0}, \quad (2)$$

где γ_0 имеет смысл угла преимущественной ориентации макромолекул относительно выбранного направления.

Решая совместно уравнения (1) и (2), нетрудно получить выражение, удобное для определения величины γ_0

$$\frac{1}{\sin^2 \gamma_0} = \frac{A_{x,z} - 1}{\sin^2 \theta - 2A_{x,z} \cos^2 \theta} + 1,5 \quad (3)$$

В настоящей работе выражение (3) было использовано для определения ориентации макромолекул в поверхностном слое и в объеме промышленных пленок ПТФЭ, получивших важное практическое применение [8]. В литературе эти вопросы, по-видимому, не рассматривались, что объясняется, на наш взгляд, отсутствием количественных данных по ИК-спектрам отражения ПТФЭ [9].

Исследовали ориентированные пленки и массивные образцы ПТФЭ плотностью 2,22 г/см³ и степенью кристалличности 70%. Толщина пленок составляла $\approx 0,1$ мм, массивных образцов > 4 мм. Экспериментальная часть работы состояла в измерении ИК-спектров отражения пленок и массивных образцов ПТФЭ в области 1000–1300 см⁻¹, а также ИК-спектров пропускания пленок в области 1400–1500 см⁻¹. Кроме того, были получены рентгенограммы массивных образцов и пленок ПТФЭ.

Спектры отражения $R(\nu)$ измеряли методом жидкостной спектроскопии внутреннего отражения. Для заполнения кювет жидкостных ИК-элементов использовали низкоплывное халькогенидное стекло с показателем преломления $n_{633} = 2,24$. Спектры $R(\nu)$ регистрировали на спектрофотометре UR-20 по двухлучевой схеме в S-поляризованном свете. В качестве поляризаторов применяли пленки-реплики, которые размещали в обоих каналах прибора непосредственно перед кюветами жидкостных ИК-элементов. Угол падения света на рабочую грань образца составлял 64°.

Таблица 1

Оптические постоянные поверхностного слоя промышленных пленок ПТФЭ

ν , см ⁻¹	κ_x	κ_z	n_x	n_z	ν , см ⁻¹	κ_x	κ_z	n_x	n_z
1100	0,005	0,014	1,638	1,609	1195	0,637	0,467	1,973	1,718
1110	0,017	0,024	1,745	1,665	1205	1,247	0,797	1,938	1,649
1120	0,061	0,037	1,913	1,738	1215	1,527	0,875	1,301	1,268
1125	0,123	0,053	1,989	1,791	1225	1,929	0,789	0,750	1,052
1145	0,587	0,468	2,563	2,171	1235	0,917	0,658	0,493	0,875
1155	1,513	0,918	1,989	1,652	1245	0,424	0,417	0,436	0,752
1165	1,130	0,589	1,222	1,298	1255	0,111	0,178	0,696	0,806
1175	0,720	0,343	0,892	1,393	1265	0,057	0,049	0,932	0,945
1185	0,296	0,307	1,671	1,560	1275	0,046	0,023	1,046	1,054

Пленки ПТФЭ размещали в кюветах жидкостных ИК-элементов таким образом, чтобы ось вытяжки z была строго параллельна или перпендикулярна электрическому вектору падающей световой волны. В соответствии с положением пленки регистрировали либо спектры $R_x(\nu)$, либо спектры $R_z(\nu)$. На основе этих спектров рассчитывали спектры показателей поглощения $\kappa_x(\nu)$, $\kappa_z(\nu)$ и преломления $n_x(\nu)$, $n_z(\nu)$. Расчет проводили по методу Крамерса – Кроинга с помощью программ, описанных в работе [10]. Значения оптических постоянных в «привязочных» точках принимали по данным работы [11]; они были равны: $\kappa_{1095} = 0,0006$, $n_{1095} = 1,59$; $\kappa_{1280} = 0,023$, $n_{1280} = 1,09$. Расчет проводили в один цикл. Полученные результаты приведены в табл. 1.

При измерении спектров пропускания $T(\nu)$ пленки ПТФЭ закрепляли в стандартных держателях. Регистрацию спектров $T(\nu)$ проводили в S-поляризованном свете на приборе UR-20. В зависимости от положения пленок измеряли либо спектры $T_x(\nu)$, либо спектры $T_z(\nu)$. Коэффициенты поглощения α_x и α_z определялись для $\nu = 1450$ см⁻¹ по формуле Бутера на основе «пакета» пленок одинаковой толщины (рис. 2).

Рентгенограммы пленок и массивных образцов ПТФЭ снимали в камере РКВ-86А при 35 кВ, 5 мА в течение 30 ч. Анализ рентгенограмм подтвердил высокую кристалличность исследуемых образцов и позволил сделать вывод об отсутствии какой-либо упорядоченности макромолекул в массивных образцах ПТФЭ. В случае пленок ПТФЭ рентгенограммы содержали слабые рефлексы, малопримечательные для количественной обработки, но однозначно свидетельствующие о некоторой упорядоченности макромолекулярных цепей.

Спектры поглощения $\kappa_x(\nu)$ и $\kappa_z(\nu)$ поверхностного слоя пленок ПТФЭ содержат, как показано на рис. 2, две полосы примерно равной интенсивности с максимумами при 1155 и 1215 см^{-1} . По положению эти полосы

Рис. 2. Оптические плотности «пакета» пленок ПТФЭ D_z (а) и D_x (б); пленки расположены последовательно друг за другом на расстоянии $l \gg \lambda$; N — число пленок в «пакете»

Рис. 3. Спектры показателя поглощения $\kappa_s(\nu)$ пленок ПТФЭ: 1 — спектр $\kappa_x(\nu)$ ($E \perp z$); 2 — спектр $\kappa_z(\nu)$ ($E \parallel z$)

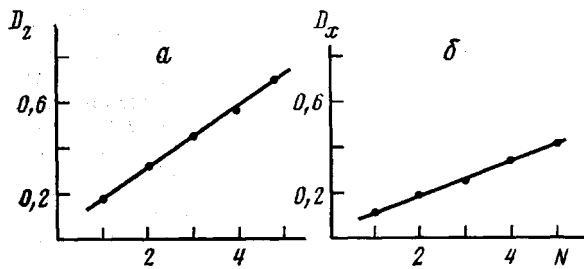


Рис. 2

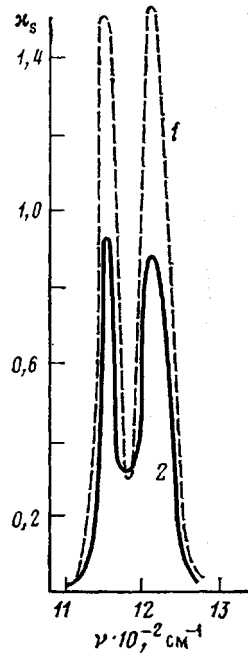


Рис. 3

практически не отличаются от соответствующих полос, характерных для спектров $\kappa(\nu)$ неориентированных образцов ПТФЭ [9]. Согласно лит. данным [5], они обусловлены валентными колебаниями CF_2 -групп и относятся к типу симметрии E_1 ; и в том и в другом случае дипольные моменты перехода μ перпендикулярны оси макромолекулы. Это обстоятельство самым существенным образом упрощает все расчеты, связанные с

Таблица 2

Параметры ориентации макромолекул в поверхностном слое и объеме пленок ПТФЭ

Параметр	Поверхностный слой		Объем
$\nu, \text{см}^{-1}$	1155,00	1215,00	1450,00
κ_x	1,51	1,53	$0,42 \cdot 10^{-3} *$
κ_z	0,92	0,88	$0,76 \cdot 10^{-3} *$
$A_{x,z}$	1,64	1,74	0,55
S	1,54	1,34	2,49
$\gamma_0, \text{град}$	43,00	42,00	46,50 **

* Расчет по формуле $\kappa = \alpha / 4l\nu$; значения α_x и α_z определены из спектров пропускания $T_x(\nu)$ и $T_z(\nu)$.

** Угол преимущественной ориентации γ_0 не имеет, вообще говоря, строгого физического смысла. Его следует рассматривать как условную характеристику системы, справедливую в рамках выбранной модели.

определением угла преимущественной ориентации макромолекул γ_0^{nc} в поверхностном слое пленок ПТФЭ. Действительно, принимая $\theta=90^\circ$ и оценив величину дихроичного отношения $A_{x,z}$ из данных табл. 1, легко по формуле (3) вычислить значение угла γ_0^{nc} . Поскольку γ_0^{nc} характеризует ориентацию макромолекулы в целом, то его величина, очевидно, не должна зависеть от выбора аналитической полосы. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что значения γ_0^{nc} , полученные нами для полос с максимумами при 1155 и 1215 см^{-1} , хорошо соответствуют друг другу ($42-43^\circ$). Величина угла γ_0^{nc} свидетельствует о существенной упорядоченности макромолекулярных цепей в поверхностном слое ПТФЭ (рис. 3).

В литературе отмечалось [12], что степень ориентации макромолекул в поверхностных слоях полимерных пленок несколько выше, чем в их внутренних (глубинных) слоях. В связи с этим мы определили величину угла γ_0^{ob} , характеризующего ориентацию макромолекул в объеме пленок ПТФЭ. Вычисление этого угла проводили на основе спектров пропускания $T_x(\nu)$ и $T_z(\nu)$ по дихроизму ИК-полосы с максимумом при 1450 см^{-1} .

Согласно работе [5], поглощение ПТФЭ в области 1450 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями CF_2 -групп, относящимися к типу симметрии A_2 (дипольный момент перехода μ направлен вдоль оси макромолекулы). Учитывая это, нетрудно было по формуле (3) определить искомое значение γ_0^{ob} : при $\theta=0^\circ$ и $A_{x,z}=0,55$ угол $\gamma_0^{ob}=46,5^\circ$ (табл. 2).

Значение γ_0^{ob} , найденное нами из спектров пропускания $T(\nu)$, относится к слою толщиной 0,1 мм. Что же касается значения γ_0^{nc} , то оно относится к поверхностному слою, толщина которого, вообще говоря, неопределенна. Между тем основной вклад в величину γ_0^{ob} вносит, по-видимому, ориентация макромолекул именно поверхностного слоя. Мы попытались оценить толщину поверхностного слоя l^{nc} в приближении полной разупорядоченности внутренних слоев пленок ПТФЭ. В рамках этого приближения пленку ПТФЭ можно представить в виде анизотропной системы, состоящей из двух поверхностных (ориентированных) слоев и одного внутреннего (неориентированного) слоя. Для такой модели легко получить выражение, позволяющее оценить величину l^{nc} . Действительно, если принять, что оптическая плотность модельной системы равна сумме оптических плотностей ее отдельных слоев, т. е.

$$D_x = 2\alpha_x^{nc}l^{nc} + \alpha^{ac}(l - 2l^{nc}) \quad (4)$$

$$D_z = 2\alpha_z^{nc}l^{nc} + \alpha^{ac}(l - 2l^{nc}), \quad (5)$$

то дихроизм такой системы будет определяться соотношением вида

$$A_{x,z} = \frac{\alpha_x^{nc}}{\alpha_z^{nc}} = \frac{D_x - \alpha^{ac}(l - 2l^{nc})}{D_z - \alpha^{ac}(l - 2l^{nc})} \quad (6)$$

Преобразуя уравнение (6), получим приближенное выражение для оценки l^{nc}

$$l^{nc} = \frac{1}{2} \left[l - \frac{A_{x,z} \cdot D_z - D_x}{\alpha^{ac}(A_{x,z} - 1)} \right], \quad (7)$$

где $A_{x,z}$ — дихроизм поверхностного слоя; α^{ac} — бугеровский коэффициент поглощения внутреннего слоя; D_x, D_z — оптические плотности трехслойной системы в направлениях x и z соответственно; l — толщина трехслойной системы.

Мы использовали выражение (7) для оценки величины l^{nc} поверхностного слоя с $\gamma_0^{nc}=42^\circ$. Расчет проводили на основе экспериментальных данных, полученных нами при измерении спектров пропускания пленок ПТФЭ в области 1450 см^{-1} : $D_x=0,076$, $D_z=0,138$, $\alpha^{ac}=11,4 \text{ см}^{-1}$ (найденно из спектров пропускания пленок ПТФЭ, измеренных в естественном свете); $A_{x,z}=0,435$ (вычислено по формуле (1) для $\gamma_0^{nc}=42^\circ$ и $\theta=0^\circ$); $l=0,01 \text{ см}$ (толщина пленки ПТФЭ). В результате такого расчета мы пришли к выводу, что наблюдаемый в спектрах пропускания пленок ПТФЭ дихроизм в области 1450 см^{-1} можно объяснить ориентацией макро-

молекул в поверхностном слое, если $l^{nc}=35$ мкм. Таким образом, есть все основания полагать, что поверхностные и внутренние слои пленок ПТФЭ, исследованных в настоящей работе, существенно отличаются друг от друга по характеру ориентации макромолекул.

Авторы благодарят за постоянный интерес и помощь в работе Н. Г. Бахшиева, Г. З. Виноградову, С. А. Дембовского, В. М. Золотарева и М. Е. Юдовича.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А. Структура и механические свойства полимеров. М.: Наука, 1979. 451 с.
2. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. 2-е изд. расшир. и перераб. М.: Химия, 1967. 231 с.
3. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978. 544 с.
4. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.
5. Дезант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
6. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966. 355 с.
7. Веер М. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 236, № 1204, p. 136.
8. Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. 2-е изд. доп. Л.: Госхимиздат, 1960. 192 с.
9. Сайдов Г. В., Бернштейн Е. В., Золотарев В. М. Оптика и спектроскопия, 1978, т. 45, № 1, с. 104.
10. Сайдов Г. В., Юдович М. Е. В кн.: Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978, вып. 2, с. 101.
11. Сайдов Г. В., Бернштейн Е. В., Спевак Н. В., Юдович М. Е. Рукопись деп. в ВИНТИ. М.: Деп. № 1721-80, 1980, с. 28.
12. Ионина Н. В., Нельсон К. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, № 3, с. 500.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
12.1.1981

FEATURES OF ORIENTATION OF MACROMOLECULES IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILMS

Saidov G. V., Bernshtein Ye. V., Barbanel' L. Yu.

Summary

By the method of liquid internal reflexion spectroscopy the IR-spectra of commercial PTFE films in the $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ region have been recorded. The spectra of absorption and refraction indexes were determined. Following the IR-bands dichroism of PTFE in the partial axial orientation approximation the angles γ_0 characterizing the predominant orientation of macromolecules in the surface layer of films were calculated. The results obtained prove unambiguously that the degree of orientation of macromolecules in the surface layer of polymer films under study is essentially higher than in volume.