

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.422.4

ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
В ИК-ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

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

Исследованы значения показателей преломления и поглощения ориентированных пленок ПЭТФ, определенные методами многоугловых измерений коэффициентов внутреннего отражения при 1410 см^{-1} . Показано, что количественную оценку анизотропии оптических показателей полимера можно проводить, если для расчета оптических показателей использованы коэффициенты внутреннего отражения при двух углах падения s -поляризованного света. Рассчитаны и рекомендованы для практического использования эффективные значения показателей преломления и поглощения анизотропных пленок ПЭТФ при частотах 730 , 1020 , 1340 , 1370 и 1410 см^{-1} .

Возможности проведения количественных оценок оптической анизотропии имеют важное значение при исследовании процессов ориентации макромолекул. Для ориентированных полимеров с этой целью обычно используют величины ДЛП и дихроичные отношения [1]. Однако интерпретацию свойств полимеров по этим параметрам традиционно проводят без учета величин показателей преломления [2-4]. Упрощенный подход обусловлен отсутствием доступных методов определения показателей преломления $n(\nu)$ и поглощения $k(\nu)$. В то же время значительными возможностями при решении этой задачи располагают методики внутреннего отражения [5, 6] и волноводной рефрактометрии [7]. Они позволяют рассчитывать оптические показатели анизотропной системы относительно ее главных осей — осей ориентации. Конкретной реализации подобных расчетов и посвящена настоящая работа. В ней проведен анализ результатов расчета по коэффициентам внутреннего отражения оптических показателей анизотропных пленок ПЭТФ в ИК-области спектра.

Выбору в качестве объекта исследования ПЭТФ способствовало следующее: во-первых, для пленок ПЭТФ наиболее полно исследованы величины ДЛП в видимой области [8] и тенденции изменения волноводных показателей преломления по сечению [9]; во-вторых, по оптическим параметрам описаны некоторые особенности структурно-слоевой неоднородности этих же пленок [5, 9]; в-третьих, в ИК-спектрах ПЭТФ имеется область частот, интенсивность поглощения в которой практически не реагирует на изменение режимов ориентирования пленок и нитей [9]. Последнее обстоятельство позволило провести сопоставление данных, полученных различными способами расчета показателей преломления и поглощения по коэффициентам внутреннего отражения, а также провести оценку однозначности рассчитываемых для ПЭТФ величин оптических показателей.

Систему координат x , y , z привязывали к пленкам следующим образом: ось x направляли по нормали к поверхности пленки, ось y находилась в плоскости пленки и совпадала с направлением поперечной вытяжки, ось z — по направлению продольной вытяжки. Спектральные измерения проводили на образцах двух типов промышленных пленок ПЭТФ. Первые были вытянуты соответственно в одном z -направлении на 250, 300, 400 и 420%, вторые — в двух взаимно перпендикулярных z - и y -направлениях на 330×330 и $400 \times 330\%$. Методика получения спектров внутреннего отражения для s -поляризации излучения описана в работе [5]. Оптический элемент однократного отражения изготовлен из КРС-5 с показателем преломления 2,38.

Для исследования оптической анизотропии коэффициенты отражения пленок измеряли при такой ориентации образцов относительно элемента отражения, чтобы оси x , y и z были перпендикулярны плоскости падения. При этом два варианта ориентации пленки (осями y и x) осуществляли соответствующей укладкой ее образца на поверхности элемента. При осуществлении третьего варианта ориентации (осью x) стопу (набор плотно сложенных одинаковых образцов) пленок прижимали торцевой гранью к элементу. Коэффициенты отражения измеряли при углах паде-

ния 37, 39, 40, 42 и 44°. Расчеты показателей n и k , определяющих комплексный показатель преломления $\tilde{n} = n(1 - ik)$ исследуемых пленок, проводили тремя методиками: двухугольной Фаренфорта, дисперсионных соотношений Крамерса – Кронига и многоугольной.

Первая методика обеспечивала точное решение системы двух уравнений Френеля соответственно при углах падения 39 и 44°.

При обеспечении второй методики расчета оптических показателей спектры внутреннего отражения измеряли в интервале частот 1380–1450 см⁻¹ при угле падения 44°. Методика расчетов зависимостей $n(\nu)$ и $k(\nu)$, описанная в работе [10] для изотропной среды, обосновывалась тем, что при s -поляризации излучения и при указанной выше ориентации анизотропного образца относительно элемента отражения вид уравнений для френелевских коэффициентов отражения такой же, как и в случае изотропной среды [11]. Обе указанные методики использованы в предположении плоской границы раздела между элементом и пленкой полимера.

По третьей методике расчета оптических показателей учитывали состояние контакта образца с элементом. В этом случае рассчитывали пять параметров системы элемент – контактный слой – полимер как результаты решений пяти уравнений, в которые входили величины коэффициентов отражения при всех рабочих углах падения. Заметим, что подобные расчеты на ЭВМ требуют значительных затрат времени.

Анализом зависимостей коэффициентов внутреннего отражения от величин углов падения при 1410 см⁻¹ для s -компоненты излучения была проведена оценка значений критического угла. Оказалось, что вид этих зависимостей практически идентичен для всех пленок при различных способах их укладки на элемент. Значения критического угла для образцов пленок ПЭТФ, определенное по точкам перегиба указанных зависимостей, составило 42,5 ± 0,3°. Уже это приближение позволило предположить постоянство эффективных значений оптических показателей при указанной частоте независимо от ориентации исследуемого образца относительно плоскости падения.

Полная совокупность результатов расчета оптических показателей пленок ПЭТФ приведена в табл. 1.

При сопоставлении полученных значений прежде всего следует констатировать, что различно ориентированные материалы на основе ПЭТФ в области спектра при 1410 см⁻¹ практически не проявляют оптической анизотропии. Аналогичное заключение следует сделать и относительно характера дихроизма тех же пленок. Другими словами, полоса поглощения при 1410 см⁻¹ в ИК-спектрах ПЭТФ оправдывает свое название как «внутренний стандарт». Однозначного отнесения указанной полосы в литературе не приведено. Отсутствие же выраженной оптической анизотропии поглощения при указанной частоте колебания в спектре НПВО полиэтилентерефталата свидетельствует о его составном характере.

Что же касается результатов расчетов, то некоторые более резкие отклонения при сравнении характерны для данных, полученных по соотношениям Крамерса – Кронига. Здесь не совсем воспроизводятся значения показателей преломления и поглощения. Объяснить это можно тем, что при механическом контакте пленок с элементом интегральная интенсивность полосы поглощения оказывается более чувствительной к влиянию неоднородностей контактного слоя, чем коэффициенты отражения в максимуме полосы (пиковые значения). Так же различаются показатели.

Таблица 1

Оптические показатели анизотропных пленок ПЭТФ при 1410 см⁻¹
(s -поляризация излучения)

Способ определения	Степень вытяжки		Оптические показатели *					
	l_z	l_y	n_x	n_y	n_z	k_x	k_y	k_z
По двум углам 39°, 44°	1	1	Среднее 1,48			Среднее 0,063		
	2,5	1	1,46	1,49	1,48	0,055	0,061	0,072
	3,0	1	1,46	1,50	1,49	0,054	0,062	0,066
	4,0	1	1,46	1,49	1,49	0,051	0,060	0,059
	4,2	1	1,46	1,48	1,49	0,051	0,062	0,057
	3,3	3,3	1,46	1,48	1,47	0,046	0,071	0,072
	4,0	3,3	1,45	1,49	1,50	0,043	0,050	0,060
По соотношениям Крамерса – Кронига 44°	3,0	1	1,47	1,50	1,50	0,048	0,056	0,045
	4,0	1	—	1,51	1,52	—	0,068	0,065
По пяти углам контактный слой пленка	4,2	1	—	1,47	1,47	—	0,070	0,050
	4,2	1	—	1,51	1,53	—	0,060	0,060
	4,0	1	Среднее 1,47			Среднее 0,062		
	4,0	1	Среднее 1,50			Среднее 0,068		
	4,0	1	Среднее 1,50			Среднее 0,068		

* Относительные погрешности расчета оптических показателей по n — 2–3%, по k — 8–13%.

Оптические показатели одноосноориентированной пленки ПЭТФ ($l_x=4,0$)
при некоторых частотах

$\nu, \text{см}^{-1}$	Оптические показатели *							
	n_x	n_y	n_z	k_x	k_y	k_z	$n_{\text{ср}}$	$k_{\text{ср}}$
730	1,60	1,76	1,81	0,143	0,180	0,051	1,72	0,125
1 020	1,55	1,62	1,79	0,053	0,036	0,141	1,65	0,077
1 340	1,45	1,44	1,54	0,047	0,025	0,060	1,48	0,041
1 370	1,43	1,51	1,47	0,014	0,015	0,009	1,47	0,013
15 730 (0,635 мкм) [9]	1,525	1,591	1,684	—	—	—	1,600	—

* Относительные погрешности расчета показателей те же, что и для данных табл. 1. Точность определения волноводных показателей преломления $2 \cdot 10^{-4}$.

Их значения относительно направления x оказываются меньше соответствующих значений относительно направлений y и z . Так как $n_z \approx n_y$ и $k_z \approx k_y$ даже для образцов с наибольшей кратностью одноосной вытяжки ($l_x=4, l_y=1$), то неравенство $n_x < n_y, n_z$ и $k_x < k_y, k_z$ трудно рассматривать как следствие анизотропии в направлении x . Скорее всего это также следствие влияния на результаты расчетов более резко выраженных неоднородностей контактного слоя при осуществлении варианта укладки пленок на элемент стойки. Наличие и влияние таких неоднородностей подтверждается прямыми расчетами параметров контактного слоя. В этом случае значения оптических показателей слоя оказываются всегда меньше соответствующих показателей самой пленки.

На практике при изучении анизотропных полимерных систем спектральными и оптическими методами для интерпретации данных достаточно иметь хотя бы эффективные значения показателей преломления и поглощения. Как показано выше на примере пленок ПЭТФ, для определения этих показателей методами внутреннего отражения достаточно использовать относительно простые приемы двухугловых измерений. С помощью этих приемов для анизотропного ПЭТФ были определены оптические показатели при других частотах ИК-диапазона. Расчет произведен по коэффициентам внутреннего отражения, измеренным в области максимумов тех полос поглощения, параметры которых чаще всего привлекаются для исследования свойств материалов из этого полимера. Результаты оценок эффективных значений оптических показателей приведены в табл. 2. Эти количественные данные в ИК-диапазоне частот могут быть рекомендованы для практического использования при изучении оптических свойств ПЭТФ. В табл. 2 приведены также усредненные значения указанных показателей. Дана ссылка на показатели преломления в видимой области спектра, определенные независимым способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Стейн Р.* В кн.: Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966, с. 131.
2. *Збинден Р.* Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966. 355 с.
3. *Ионина Н. В., Нельсон К. В.* Журн. прикл. спектроскопии, 1972, т. 17, № 3, с. 500.
4. *Henniker C. J.* Macromolecules, 1973, v. 6, № 4, p. 514.
5. *Головачев В. И., Гусев С. С., Стаськов Н. И.* Журн. прикл. спектроскопии, 1983, т. 38, № 3, с. 465.
6. *Кураева Л. Н., Золотарев В. М.* Журн. прикл. спектроскопии, 1976, т. 25, № 2, с. 310.
7. *Борисов В. И., Сушков В. И.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 437.
8. *Sunil K. Garg. J. Appl. Polymer Sci.*, 1982, v. 27, p. 2857.
9. *Сушков В. И.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КХТИ, 1984. 19 с.
10. *Веттегерен В. И., Чмель А. Е.* Журн. прикл. спектроскопии, 1973, т. 19, № 5, с. 943.
11. *Кизель В. А.* Отражение света. М.: Наука, 1973. 352 с.

Могилевское отделение
Института физики АН БССР

Поступила в редакцию
18.II.1985

REFRACTION AND ABSORPTION INDICES OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE IN THE INFRARED FREQUENCIES RANGE

Gusev S. S., Golovachev V. I., Stas'kov N. I.

Summary

The values of refraction and absorption indices of oriented PETP films have been determined by multiangle measurements of coefficients of internal reflection at 1410 cm^{-1} . The anisotropy of the optical indices of a polymer can be quantitatively evaluated if for their calculation the coefficients of internal reflection for two angles of incidence of *s*-polarized light are used. The effective values of refraction and absorption indices of anisotropic PETP films have been calculated and recommended for usage for 730, 1020, 1340, 1410 cm^{-1} frequencies.

УДК 541.64:543.42223

ВЫЯВЛЕНИЕ РАЗРЫВОВ И ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ЦЕПЕЙ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР

Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Егоров Е. А., Жиженков В. В.,
Разумовская И. В.

Проанализировано влияние разрыва и проскальзывания проходных макромолекул при растяжении полимера на вид деформационной зависимости интенсивности узкой компоненты в спектре ЯМР $C(\epsilon)$. Показано, что по зависимости $C(\epsilon)$ при нагрузке и разгрузке можно определить, какой из двух процессов (разрывы цепей или их проскальзывание) является доминирующим при растяжении полимера. Обработка данных ЯМР для высокоориентированного поликапроамида по разработанной методике показывает, что доминирующим в этом случае является процесс разрыва цепей.

Известно [1–5], что в случае ориентированных гибкоцепных полимеров интенсивность C узкой компоненты спектра ЯМР убывает с ростом деформации ϵ . Анализ этого явления дан в работах [3–5], где наблюдаемый эффект связывается с изменением подвижности полимерных цепей в аморфных прослойках при растяжении образца. Постепенный характер убывания интенсивности узкой компоненты $C(\epsilon)$ обусловлен разбросом по длинам проходных цепей в аморфной прослойке. В работах [4, 5] уменьшение $C(\epsilon)$ задавали соотношением

$$C(\epsilon) = 1 - \int_1^{a/z} l \rho(l) dl, \quad (1)$$

где наименьшая длина цепи принята за единицу, и в нерастянтом состоянии C равна единице. Откуда для плотности распределения цепей по длинам нетрудно получить [4, 5]

$$\rho(l) = - \frac{z^2}{a_0^2(1+\epsilon)} \cdot \frac{dC}{d\epsilon},$$
$$l = \frac{a}{z}, \quad a = a_0(1+\epsilon), \quad (2)$$

где a – длина аморфной прослойки (в нерастянтом состоянии – a_0). При этом предполагали, что функция $\rho(l)$, характеризующая плотность распределения проходных цепей по длинам, не изменяется в процессе растяжения. Однако вид функции может изменяться из-за разрывов и проскальзывания цепей. Опыт показывает, что такие изменения действительно происходят, поскольку зависимости $C(\epsilon)$ при нагрузке и разгрузке часто не совпадают [4, 5].

В настоящей работе разработан способ определения по данным ЯМР, какой из указанных процессов является доминирующим при растяжении полимера. Расчеты сопоставлены с экспериментом.

Предположим, что цепи жестко закреплены в кристаллите и не способны вытягиваться. Тогда при растяжении аморфной прослойки короткие цепи должны раз-