

УДК 541.64:535.5

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИЗОТРОПНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА РАЗНОЙ ПЛОТНОСТИ

Старовойтов Л. Е., Гусев С. С., Фригин В. Ф.

Методами эллипсометрии и внутреннего отражения определены показатели преломления и поглощения изотропных пленок ПЭТФ разной плотности. Расчет оптических параметров полимерных пленок проведен в приближении модели однородной среды и модели слой на подложке. Полученные данные позволили описать изменения оптических параметров приповерхностного слоя изотропных пленок ПЭТФ в процессе изотермического отжига при  $190^\circ$ .

Физические свойства ВМС вблизи границы раздела фаз отличаются от таковых в объеме. Неоднородные переходные приповерхностные слои только усугубляют эти различия. В последнее время для изучения структурных свойств приповерхностных слоев достаточно эффективно стали использовать методы отражения в ИК-области спектра [1]. К ним в первую очередь следует отнести неразрушающие методы спектроскопии НПВО и эллипсометрии [2, 3]. Если говорить о полимерах, то применительно к ним принципы и результаты практического использования спектроскопии НПВО освещены значительно в большей мере, чем результаты ИК-эллипсометрии. Почти отсутствуют сведения о структурно-аналитических возможностях применения методик эллипсометрических измерений для изучения полимеров. Поэтому представляется важным как исследование возможностей оценки оптических и структурных параметров поверхности и приповерхностных слоев полимерных систем методами ИК-эллипсометрии, так и сопоставление получаемых данных с результатами других методов анализа полимерной структуры.

С этой целью проведено исследование показателей преломления приповерхностных слоев и объема пленок ПЭТФ, определенных методом ИК-эллипсометрии, с оценкой на их основе удельных рефракций изученных полимеров. Анализ оптических характеристик проведен в сравнении с данными ИК-спектроскопии НПВО и МНПВО. Исследуемые оптические параметры использовали для оценки плотности или удельной рефракции в качестве эффективных для некоторых приповерхностных слоев в предположении их однородности. При таком допущении в рамках феноменологического подхода для нахождения связи между плотностью и показателем преломления среды можно использовать соотношения Лоренц – Лорентца [4]. Мерой однозначности проводимых относительных оценок предполагалось постоянство величин удельной рефракции для полимерных образцов при некоторой данной длине волны ИК-диапазона. Подобное постоянство непосредственно следует из соотношения Лоренц – Лорентца для конденсированных сред и достаточно хорошо выполняется на практике [5, 6].

Исследовали образцы изотропных пленок ПЭТФ. Полученные из расплава пленки ПЭТФ отжигали в изотермическом режиме при  $190^\circ$  в течение различного времени (от 20 с до 380 мин). Изотропность пленок доказана поляризационными изменениями в видимой области спектра, данными рентгенографического анализа и подобием *s*- и *p*-компонент поляризованных ИК-спектров МНПВО в области 400– $2000\text{ cm}^{-1}$ .

Показатели преломления  $n$  и показатели поглощения  $K$  определяли методами эллипсометрии и НПВО. Эллипсометрические измерения проведены на модифицированном ИК-эллипсометре в области длин волн  $\lambda=10,6$  мкм ( $943 \text{ см}^{-1}$ ) [7], работающем по бескомпенсаторной схеме [3]. Расчет показателя преломления и поглощения проводили по экспериментально измеренным значениям поляризационных углов с привлечением уравнений для модели однородной полубесконечной среды и модели однородный поглощающий слой — однородная поглощающая подложка [3]. Измерения коэффициентов внутреннего отражения приведены на спектрофотометре UR-20 с  $s$ -поляризацией излучения при различных углах падения (в пределах  $42\text{--}55^\circ$ ) в интервале частот  $925\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  и  $1300\text{--}1420 \text{ см}^{-1}$ ; элемент НПВО — полуцилиндр из KRS-5. Расчет  $n$  и  $K$  проведен по методу Фаренфорта [8] для пары углов  $42$  и  $48^\circ$  в приближении однородности исследуемой среды. В указанных спектральных интервалах проявляются полосы при  $975$  и  $1340 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие поглощение этиленгликоловых остатков ПЭТФ в транс-форме. Интенсивность этих полос чувствительна к кристаллизации материалов на основе ПЭТФ. В этом случае связь между оптической плотностью и степенью кристалличности имеет линейный характер. Плотность  $\rho$  и связанная с ней степень кристалличности  $r$  исследованных образцов были определены дилатометрически, рентгенографически с использованием способа, описанного в работе [9], и методом спектрофотометрии МНПВО по методике, описанной в работе [10]. Степень кристалличности по известной плотности находится из выражения [11].

$$r(\%) = \frac{\rho_k(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_k - \rho_a)} \cdot 100\%,$$

где  $\rho$  — плотность образца;  $\rho_k$  и  $\rho_a$  — плотность кристаллической и аморфной частей. В нашем случае использовали известные из работы [11] значения  $\rho_k=1,455 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_a=1,335 \text{ г}/\text{см}^3$ . Результаты расчета  $r$  и  $\rho$  приведены в табл. 1.

Согласно полученным данным, образцы следует разделить на две группы: первую — со временами отжига от  $0$  до  $60$  с, вторую — со временами отжига  $\geq 10$  мин. Согласно работе [11], при  $190^\circ$  скорость кристаллизации ПЭТФ максимальна, полупериод кристаллизации минимален и составляет  $42\pm 5$  с. Поэтому для первой группы указанных пленок времена отжига были соизмеримы с полупериодом кристаллизации. Вследствие этого в данном случае состояние полимера вряд ли было равновесным. Время отжига второй группы пленок значительно превышало указанный полупериод, вследствие чего получаются, по-видимому, равновесные системы. Последнее подтверждается тем, что достигнутые степени кристалличности выше и в приведенном ряду изменялись незначительно. Из других особенностей исследованных образцов следует указать на несколько более высокие степени кристалличности, которые дают методы объемного анализа по сравнению с локальными для приповерхностного слоя.

Характер изменений спектральных зависимостей показателей преломления и поглощения исследуемых пленок ПЭТФ по мере их кристаллизации в исследуемом диапазоне частот показан на рис. 1. Весьма четко проявляется эволюция изменения оптических параметров пленок как в областях аномальной (область максимума полосы при  $975 \text{ см}^{-1}$ ), так и нормальной дисперсии. Результаты расчета оптических параметров при  $943 \text{ см}^{-1}$  с использованием данных эллипсометрии и НПВО и при  $975 \text{ см}^{-1}$  только для НПВО сопоставлены на рис. 2. В табл. 2 приведены показатели преломления и поглощения, рассчитанные по эллипсометрическим данным

Таблица 1

Плотность и кристалличность пленок ПЭТФ в зависимости от времени отжига

Метод определения	Величина	Значения $\rho$ ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) и $r$ (%) от времени отжига при $190^\circ$							
		исходное	20 с	40 с	60 с	10 мин	30 мин	50 мин	380 мин
Удельные объемы	$\rho$	1,339	1,351	1,369	1,369	1,372	1,376	1,376	1,378
	$r$	~0	20	34	34	38	40	40	42
Рентгенография	$\rho$	—	—	—	—	—	—	—	—
	$r$	~0	13,5	33	36	37	35	36	40
МНПВО	$\rho$	1,340	1,345	1,368	1,370	1,373	—	1,376	1,376
	$r$	10	12	33	35	37	—	39	39

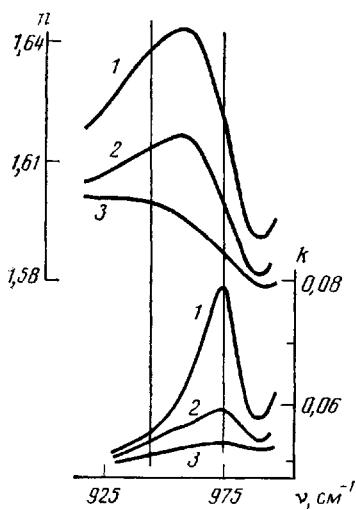


Рис. 1

Рис. 1. Спектральные зависимости показателей преломления и поглощения изотропных пленок ПЭТФ со степенью кристалличности 40 (1) и 12% (2) и исходной аморфной (3)

Рис. 2. Изменение показателей преломления по мере роста плотности пленок ПЭТФ по эллипсометрическим измерениям при  $943 \text{ см}^{-1}$  (1, 2) и по измерениям внутреннего отражения при  $975 \text{ см}^{-1}$  (3) и  $943 \text{ см}^{-1}$  (4)

Рис. 3. Относительное изменение оптической плотности комформационно чувствительных полос поглощения в спектрах МНПВО по мере увеличения глубины проникновения излучения при  $1340 \text{ см}^{-1}$  (1, 3) и  $975 \text{ см}^{-1}$  (2, 4). Плотность полимера  $1,376 \text{ г/см}^3$  (1, 2) и  $1,345 \text{ г/см}^3$  (3, 4)

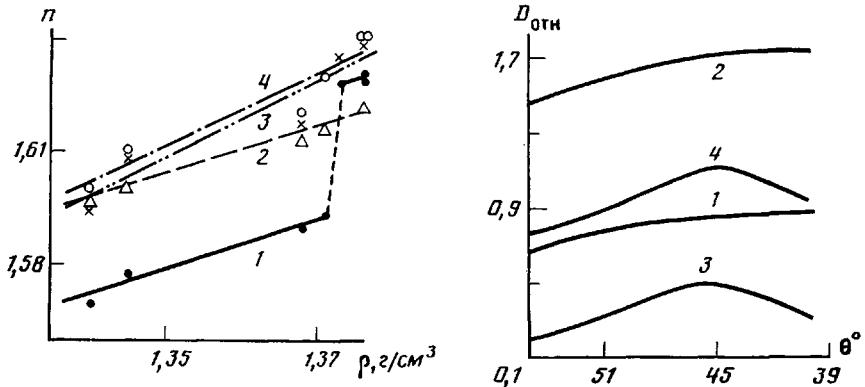


Рис. 2

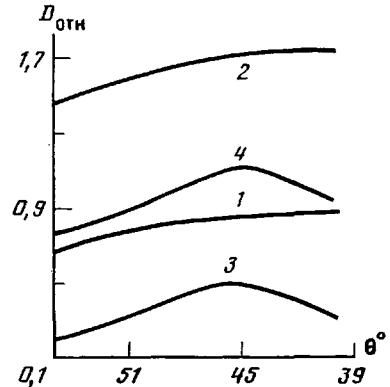


Рис. 3

для двух моделей и по данным НПВО, значения удельных рефракций и значения плотности исследуемых пленок ПЭТФ.

Как следует из приведенных данных, оптические параметры полимерных пленок, отожженных в течение  $\geq 10$  мин практически совпадают в пределах точности измерений и вычислений. Для показателей преломления относительное расхождение результатов составляет  $1,3\text{--}1,5\%$ , для показателя поглощения  $4\%$ . Характер аддитивной зависимости соответственно между величинами показателей преломления и плотностями исследован-

Таблица 2

#### Оптические параметры ПЭТФ различной плотности

$\rho, \text{ г/см}^3$	$n$	$k$	$p$	$n_c/n_{\Pi}$	$k_c/k_{\Pi}$	$d_c, \text{ мкм}$	$p_{\Pi}$	$n$	$k$	$p$
	модель однородной среды			модель слой на подложке				однородная среда		
1,340	1,570	0,136	0,245	1,578/1,595	0,134/0,06	4,5	0,254	1,60	0,05	0,255
1,345	1,577	0,132	0,242	1,581/1,608	0,125/0,05	4,1	0,253	1,61	0,06	0,258
1,368	1,590	0,075	0,247	1,592/1,617	0,067/0,07	3,5	0,253	1,62	0,05	0,259
1,371	1,593	0,072	0,248	—	—	—	—	1,63	0,07	0,259
1,373	1,628	0,061	0,257	1,620/1,635	0,071/0,05	0,6	0,260	—	—	—
1,376	1,629	0,054	0,258	—	—	—	—	1,64	0,05	0,262
1,376	1,630	0,054	0,258	1,624/1,638	0,058/0,05	0,2	0,261	1,64	0,05	0,260

Примечание. Методы определения оптических параметров при  $943 \text{ см}^{-1}$  для модели однородной среды и модели слой на подложке — эллипсометрия, для однородной среды — НПВО.  $n_c, k_c, d_c$  — параметры слоя;  $n_{\Pi}, k_{\Pi}, p_{\Pi}$  — параметры подложки.

ных пленок сохраняется одним и тем же близким к линейному. Результаты расчета  $n$  и  $K$  по модели однородной полубесконечной среды и слоя на подложке дают также практически одни и те же величины. Кроме того, анализ угловой зависимости относительной оптической плотности при 975 и 1340 см<sup>-1</sup> по спектрам МНПВО пленок ПЭТФ со временем отжига >10 мин не позволяет обнаружить ее изменение в широком интервале углов (рис. 3, кривые 1, 2). Фотометрирование приповерхностных слоев разной толщины в описанном эксперименте обеспечивалось как изменением углов падения, так и измерениями при разных длинах волн. Таким образом, по совокупности приведенных результатов пленки с временами отжига >10 мин можно считать структурно однородными. Это подтверждается еще и тем, что значение плотностей приповерхностных слоев этих пленок, определенных спектральными методиками, и плотностей самих пленок, определенных объемными методиками (табл. 1), различаются незначительно.

Совершенно иная картина характерна для полимерных образцов с малыми временами изотермического отжига. Во-первых, величины оптических параметров, по данным эллипсометрии, рассчитанных по модели однородной полубесконечной среды, отличаются от аналогичных параметров, полученных методом НПВО (табл. 2). Особенно резко отличаются значения показателей поглощения. Во-вторых, угловые зависимости оптических плотностей при 975 и 1340 см<sup>-1</sup> по спектрам МНПВО подобных пленок (рис. 3, кривые 3, 4) имеют выраженные максимумы, что указывает на структурно-слоевую неоднородность приповерхностных слоев пленок.

Исходя из сказанного выше, можно сделать предположение, что пленки с малыми временами отжига (<60 с) имеют приповерхностные слои, структурно отличные от объема полимера. По чувствительности экспериментальных оценок степеней этих отличий предпочтение, по-видимому, следует отдать методу эллипсометрии. К подобному заключению можно прийти, исследуя значения оптических параметров указанных выше пленок, рассчитанных по данным эллипсометрии, на основе модели однородный поглощающий слой – однородная поглощающая подложка. Как видно из табл. 2, значения  $n$  и  $K$  для подложки (в данном случае для объема полимера) практически совпадают с данными НПВО, а значения  $n$  и  $K$  для слоя почти равны тем значениям показателей преломления и поглощения, что дают расчеты по модели однородной среды. Следовательно, можно сделать вывод о том, что для указанных пленок неоднородный приповерхностный слой можно представить однородным с некоторыми эффективными показателями преломления и поглощения, причем толщина слоя уменьшается с увеличением времени отжига.

Таким образом, совместное использование данных методов эллипсометрии и НПВО при 943 см<sup>-1</sup> позволило в рамках приближения Лоренц – Лорентца описать характер изменения оптических параметров приповерхностных слоев пленок ПЭТФ в процессе изотермического отжига. Согласно этим данным, образцы пленок с временами отжига <60 с имеют выраженный приповерхностный слой с эффективными показателями преломления  $n \approx 1,58$ , поглощения  $K \approx 0,13$  и толщиной  $d \sim 4$  мкм. По мере увеличения времени отжига толщина слоя уменьшается и показатели преломления и поглощения по величине приближаются к их значениям для объема полимера. Характер зависимости показателя преломления от плотности полимера для исследованных образцов оставался близким к линейному.

Авторы выражают благодарность Н. И. Стаськову за предоставление программы расчета по эллипсометрическим данным оптических параметров образцов по модели слой на подложке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кизель В. А. Отражение света. М., 1973. 351 с.
2. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1971. 333 с.
3. Основы эллипсометрии/Под ред. Ржанова А. В. Новосибирск, 1979. 424 с.
4. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., 1976. 304 с.

5. Кузьмин В. Л., Михайлов А. В. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. № 4. С. 691.
6. Кузьмин В. Л., Михайлов А. В. // Эллипсометрия — метод исследования поверхности. Новосибирск, 1983. С. 49.
7. Павлович Н. И., Головачев В. И., Гусев С. С. // Тез. докл. IV Всесоюз. научно-техн. конф. «Фотометрия и ее метрологическое обеспечение». М., 1982. С. 245.
8. Гусев С. С., Головачев В. И. Таблицы для определения показателей преломления и поглощения конденсированных сред по коэффициентам нарушенного полного внутреннего отражения. Минск, 1981. 144 с.
9. Lindner W. L. // Polymer. 1983. V. 14. № 1. P. 9.
10. Гусев С. С., Сушкин В. И. // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. «Методика и аппаратура измерений в технологии производства синтетических волокон». Могилев, 1975. С. 27.
11. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. М., 1976. 272 с.

Могилевское отделение  
Института Физики АН БССР

Поступила в редакцию  
10.III.1986

**OPTICAL PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF ISOTROPIC FILMS  
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE OF VARIOUS DENSITY**

Starovoitov L. Ye., Gusev S. S., Frigin V. F.

**Summary**

The refractive index and absorption coefficient of isotropic PETP films of various density have been determined by ellipsometry and internal reflection methods. The optical parameters of polymer films were calculated for the homogeneous medium model and «a layer on a carrier» model. The obtained data permitted to describe the changes of optical parameters of the surface layer of isotropic PETP films in the course of isothermal annealing at 190°.