

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:543.422.4

© 1990 г. О. Н. Третинников, Р. Г. Жбанков

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Выполнен сравнительный анализ ИК-спектров пропускания тонких (1–2 мкм) и «толстых» (~10 мкм) пленок ПВХ в области структурно-чувствительных полос поглощения (550–750 см⁻¹). Тонкие пленки отличаются повышенным содержанием *tttt*-конформеров полимерных цепей за счет снижения доли *tttg*-конформеров. Предполагается, что причиной этого эффекта является повышенная поверхностная активность *tttt*-конформеров, приводящая к их накоплению в поверхностных слоях формирующихся из раствора пленок ПВХ вследствие *tttg*→*tttt* конформационных переходов.

Полимерные материалы все более широко применяют в таких новейших областях техники, как микроэлектроника, онтоэлектроника и биохимическая технология. Во многих случаях используют пленки толщиной <2 мкм (электронно-лучевые резисты, элементы интегральной и нелинейной оптики, селективные мембранны и т. д.) [1]. Поэтому изучение структуры и свойств тонких (1–2 мкм) полимерных пленок несомненно является актуальной задачей. Следует также добавить, что анализ тонких пленок имеет значение для решения ряда проблем физикохимии поверхностных явлений в полимерах [2, 3].

Данная работа посвящена ИК-спектроскопическому исследованию молекулярной структуры тонких пленок ПВХ.

Использовали суспензионный ПВХ с $M_n=8,4 \cdot 10^4$ и содержанием синдиотактических триад 70%. Пленки отливали на зеркально-гладких стеклянных подложках из 0,5–2,0%-ных растворов полимера в ДХ. Остаточный растворитель удаляли сушкой пленок при 80° в течение 10 ч. От подложки пленки отмывали дистиллированной водой и сушили над силикагелем 5 сут. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Толщину пленок определяли из ИК-спектров пропускания двумя независимыми методами: по расстоянию между максимумами интерференционных полос в области 2000–5000 см⁻¹ и по интенсивности полосы внутреннего стандарта толщины, в качестве которой, согласно рекомендациям работы [4], использовали полосу поглощения при 2976 см⁻¹. Результаты определения толщины образца тем и другим методами различались во всех случаях не более чем на 6%, а в качестве искомой величины выбирали среднее значение. Интерференционные полосы в аналитической области спектра (550–750 см⁻¹) устранили, помещая исследуемые пленки в иммерсионную среду (вазелиновое масло). Показатель поглощения в максимумах анализируемых полос во всех случаях был <0,1, поэтому искажением спектров в результате неравномерных (из-за дисперсии показателя преломления в окрестности полосы поглощения) потерь света на отражение от поверхностей исследуемой пленки пренебрегали в соответствии с рекомендациями работы [5]. Не обнаружено различий в ИК-спектрах, полученных при нормальному и наклонном (45°) падении света на образец, что свидетельствует об изотропности исследуемых пленок.

В основу процедуры разложения сложного контура в области 550–750 см⁻¹ на элементарные составляющие были положены общие методиче-

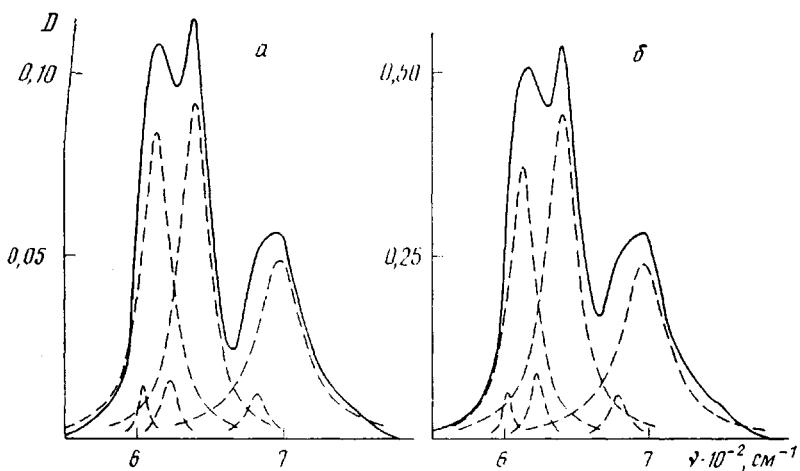


Рис. 1. Спектры оптической плотности пленок ПВХ толщиной 1,31 (а) и 6,30 мкм (б) в области конформационно-чувствительных полос поглощения. Штриховыми линиями показаны результаты разделения исходных контуров на элементарные составляющие лорентцевой формы

ские рекомендации из работы [6], а также итерационный алгоритм для анализа двух перекрывающихся полос, предложенный в работе [7]. Согласно рекомендациям работ [8, 9], форма полос задавалась функцией Лорентца. Процедура разложения была следующей: 1) исходный контур в области $550-650 \text{ см}^{-1}$ делили на составляющие при 612 и 638 см^{-1} , пренебрегая наложением поглощения остальных полос; 2) полученные полосы вычитали из экспериментального спектра и проводили разложение в области $650-750 \text{ см}^{-1}$ на составляющие при 680 и 697 см^{-1} ; 3) повторяли процедуру разделения в области $550-650 \text{ см}^{-1}$, но уже с учетом вклада полос при 680 и 697 см^{-1} и т. д. (как правило, уже после второго итерационного цикла, включающего пункты 2 и 3, характеристики полос практически не менялись); 4) из экспериментального спектра вычитали полосы при 638 , 680 и 697 см^{-1} и в получающемся контуре оптимизировали параметры полос при 603 , 612 и 622 см^{-1} , применяя алгоритм разделения двух перекрывающихся полос последовательно — сначала к паре полос при 603 и 612 см^{-1} , а затем при 612 и 622 см^{-1} ; 5) повторяли процедуру разделения по пунктам 2 и 3 с учетом результатов по предыдущему пункту; 6) снова возвращались к пункту 4 и т. д. Как правило, уже после второго итерационного цикла, включающего пункты 4–6, характеристики полос практически не изменялись.

Данная процедура в отличие от предложенной ранее Хюммелем [6] не требует искусственного допущения о равной полуширине всех полос комплекса и соответственно обеспечивает большую точность. Для оценки устойчивости результатов разделения проводилась многократная запись спектров (для пленок толщиной 1,83 и 6,31 мкм) с последующей их математической обработкой. Полуширины и интегральные интенсивности полос при 612 , 638 и 697 см^{-1} воспроизводились в пределах $\pm 2\%$, а полос при 603 , 622 и 680 см^{-1} — в пределах $\pm 20\%$. Как известно, при малой интенсивности полос (что характерно для ИК-спектров пленок толщиной $< 2 \text{ мкм}$) ошибки измерения оптической плотности могут существенно возрастать. Поэтому были проведены контрольные измерения спектра стопы из четырех пленок толщиной $1,31 \pm 0,04 \text{ мкм}$ с последующим разделением контура в области $550-750 \text{ см}^{-1}$ на элементарные составляющие. Полученные значения параметров полос при 612 , 638 и 697 см^{-1} отличались от значений, полученных из спектра одиночной пленки, не более чем на 4%.

В ИК-спектре ПВХ структурно-чувствительными являются полосы валентных колебаний C—Cl, лежащие в области $600-700 \text{ см}^{-1}$ [6, 10–14].

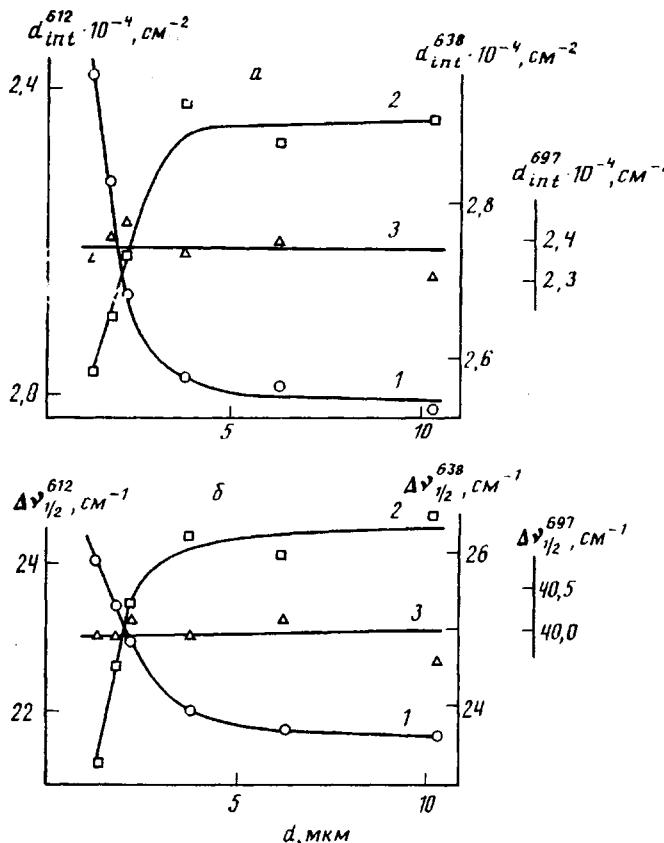


Рис. 2. Зависимость интегральных коэффициентов поглощения (а) и полуширины (б) полос при 612 (1), 638 (2) и 697 см⁻¹ (3) в ИК-спектрах пропускания от толщины пленок ПВХ

Изотактические фрагменты цепи дают полосы поглощения¹ при 620–624 и 677–685 см⁻¹. Синдиотактические последовательности в высокоупорядоченных (криSTALLлических) областях ПВХ поглощают при 601–605 и 638–640 см⁻¹ (колебания, относящиеся к типам симметрии B_1 и A_1 , соответственно), а в аморфных областях – при 612–616, 636–638 и 690–696 см⁻¹. Причем три последние полосы обусловлены соответственно *tttt*-, *tttg*- и *ttgg*-конформерами цепи². Конформации *tttt* и *tttg* реализуются также в цепях ПВХ с гетеротактическим присоединением мономерных звеньев [15]. Поэтому следует предположить, что наряду с синдиотактическими фрагментами цепи ПВХ вклад в полосы поглощения при 612–616 и 636–638 см⁻¹ вносят также гетеротактические последовательности.

ИК-спектр исследуемых в работе пленок ПВХ в области 550–750 см⁻¹ представляет собой сложный контур с максимумами при 613, 637 и 695 см⁻¹ (рис. 1). Разделение его на элементарные составляющие дает полосы поглощения при 603, 612, 622, 638, 680 и 697 см⁻¹. Интегральные интенсивности полос при 603, 622 и 680 см⁻¹ не превышают 2–3% от интенсивности всего контура. Точность разложения на составляющие для этих полос невысока, и количественные исследования по этим полосам не представляются возможными. Столь низкая интенсивность полос в соответствии с указанным выше отнесением означает, что суммарная доля высокоупорядоченных синдиотактических, а также изотактических фрагмен-

¹ Приводимые в литературе положения максимумов полос у различных авторов разные. Поэтому здесь и ниже указаны интервалы возможных значений частоты в максимумах полос.

² *t* и *g* соответственно *транс*- и *гош*-положения скелетных связей С–С.

тов цепей ПВХ заведомо меньше 10%. Поэтому их вкладом в возможные структурные превращения в макромолекулах ПВХ можно пренебречь.

Таким образом, основное внимание следует сосредоточить на количественном анализе полос поглощения при 612, 638 и 697 см^{-1} , интегральные интенсивности которых составляют 30–35% от интенсивности всего контура. Согласно приведенным выше литературным данным, вблизи 638 см^{-1} лежат две полосы поглощения ПВХ. Следовательно, получающаяся в результате разделения полоса при 638 см^{-1} должна быть сложной. Однако разделить ее на элементарные полосы (при 636–638 и 638–640 см^{-1}) невозможно, так как расстояние между максимумами этих полос намного меньше их полуширины. В то же время интегральная интенсивность полосы при 638–640 см^{-1} должна быть близка к таковой для полосы при 603 см^{-1} (в силу общей природы этих полос), т. е. составлять 2–3% от интенсивности всего контура. В этой ситуации даже существенные (на 20–30%) изменения характеристики полосы при 638–640 см^{-1} не могут заметно сказаться на характеристиках результирующей полосы при 638 см^{-1} . Соответственно возможные изменения параметров результирующей полосы должны быть однозначно отнесены за счет компоненты при 636–638 см^{-1} .

На рис. 2, а представлены зависимости интегральных коэффициентов поглощения полос при 612, 638 и 697 см^{-1} от толщины пленки d . Видно, что по мере уменьшения толщины, начиная с $d=5 \text{ мкм}$, коэффициент поглощения полосы 612 см^{-1} возрастает, а полосы 638 см^{-1} – уменьшается. При этом коэффициент поглощения полосы 697 см^{-1} остается неизменным. Аналогичным образом ведут себя полуширины рассматриваемых полос (рис. 2, б).

Изменение характеристик структурно-чувствительных полос поглощения в зависимости от толщины исследуемых пленок свидетельствует о наличии в последних поверхностных слоев со специфической молекулярной структурой. По мере уменьшения толщины вклад поверхностных слоев в интегральные характеристики пленки возрастает, что и находит свое отражение в ИК-спектрах. Перераспределение интенсивностей полос 612 и 638 см^{-1} при уменьшении толщины пленки означает, что для поверхностных слоев характерна повышенная (по сравнению с объемом полимера) концентрация последовательностей из четырех и более транс-конформеров цепи (*tttt*) за счет снижения доли *ttag*-конформеров.

Неизменность интегрального коэффициента поглощения полосы 697 см^{-1} говорит о том, что концентрация *ttag*-конформеров одинакова по всей толщине исследуемых пленок. Накопление в поверхностных слоях *tt*-конформеров за счет снижения доли *tg*- и *gg*-конформеров обнаружено ранее в пленках ПС [3, 16]. Было также показано, что *tt*-конформеры цепи характеризуются повышенной поверхностной активностью, и их концентрирование в поверхностных слоях формирующейся из раствора пленки обеспечивает минимизацию межфазной энергии на границе полимер – внешняя среда [16]. Можно предположить, что это же обстоятельство является причиной повышенного содержания *tttt*-конформеров в поверхностных слоях пленок ПВХ. Уменьшение полуширины структурно-чувствительных полос поглощения при уменьшении толщины пленок наблюдали ранее в ИК-спектрах ПУ [2]. Этот эффект был объяснен возрастанием степени конформационного упорядочения упаковки макромолекул. Аналогичным образом снижение полуширины полосы 638 см^{-1} при уменьшении толщины пленок ПВХ можно объяснить ростом пространственной упорядоченности и энергетической однородности структур, образованных *ttag*-конформерами полимерных цепей. В свою очередь увеличение полуширины полосы 612 см^{-1} свидетельствует о снижении степени упорядоченности участков цепей, образованных *tttt*-конформерами.

Таким образом, особенностью структуры тонких (1–2 мкм) пленок ПВХ является повышенное содержание *tttt*-конформеров полимерных це-

ней за счет снижения доли *tttg*-конформеров. Причиной этого эффекта, вероятно, является повышенная поверхностная активность *tttt*-конформеров, приводящая к их накоплению в поверхностных слоях формирующихся из раствора пленок за счет *tttg* → *tttt*-конформационных переходов. Возможны и другие причины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kowal S. T., Selfridge R., Eldering C., Matloff N., Stroeve P., Higgins B. G., Srivastava M. P., Coleman L. B. // Thin Solid Films. 1987. V. 152. № 1/2. P. 377.
2. Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 333.
3. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 146.
4. Witenhafer D. E. // J. Macromol. Sci. B. 1970. V. 4. № 4. P. 945.
5. Hawranek J. P., Neelakantan P., Young R. P., Jones R. N. // Spectrochim. Acta. 1976. A. V. 32. № 1. P. 85.
6. Pohl H. U., Hummel D. O. // Makromolek. Chem. 1968. B. 113. S. 190.
7. Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. С. 647.
8. Maddams W. F. // Appl. Spectroscopy. 1980. V. 34. № 3. P. 245.
9. Havriliak S., Shortridge T. J. // J. Vinyl. Technol. 1988. V. 10. № 1. P. 7.
10. Пейнтер К., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Применение к полимерным материалам. М., 1986. 580 с.
11. Shimanouchi T., Tasumi M. // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. № 7. P. 755.
12. Krimm S., Folt V. L., Shipman J. J., Berens A. R. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1964. V. 2. № 11. P. 1099.
13. Rubcik A., Zerbi G. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. P. 759.
14. Чалых А. Е., Саножникова И. Н., Булгакова Р. А., Соколова Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1749.
15. Boyd R. H., Kesner L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 3. P. 375.
16. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н., Третинникова Г. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 104.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
28.11.89

УДК 541.64 : 539.2 : 536.7 : 547.458.82

© 1990 г. Ф. М. Гумеров, И. Р. Ахмадеев, В. Ф. Сопин,
Н. М. Ляпин, Г. Н. Марченко

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ЭТИЛАЦЕТАТ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Исследована микроструктура растворов высокоазотного НЦ в этилацетате в широкой области температур и составов с помощью спинового зонда – стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпищеридин-1-оксила. Определены температуры фазового расслоения и получены фрагменты диаграммы состояния растворов. Анализ анизотропии вращения зонда свидетельствует о ЖК-природе происходящих переходов. Отмечена зависимость значений температур этих переходов от размера зонда. Оценены относительные количества структурных образований и их локальная молекулярная подвижность.

Исследования последних лет свидетельствуют об определяющей роли молекулярной подвижности в процессах образования, переработки и эксплуатации полимеров [1]. Так, любые изменения физической структуры полимерных систем и интенсивности молекулярных движений приводят к изменению кинетики химических реакций в полимерах. Однако многие важные особенности поведения и свойств систем полимер – растворитель остаются до сих пор невыясненными, в частности, что относится к системе НЦ – этилацетат (ЭА). Поэтому изучение закономерностей движения низкомолекулярных частиц (растворителя, пластификатора и т. д.) представляет значительный интерес.

Другим важным обстоятельством является то, что смесь НЦ – ЭА – система со сложной картиной фазовых равновесий. В ней [2, 3] кроме