

УДК 541.64:539.3:543.422.4

СПЕКТРЫ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И СТРУКТУРА ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ГЕРМАНИИ

© 1996 г. А. А. Харлампиев, А. Н. Красовский, Д. Н. Поляков

Институт кино и телевидения
191126 Санкт-Петербург, ул. Правды, 13

Поступила в редакцию 30.08.95 г.

Изучены спектры мнимой части средней комплексной поляризуемости $\alpha'(v)$ ПЭ в области валентных колебаний метиленовых групп ($2740\text{--}3040\text{ см}^{-1}$) в граничных слоях на поверхности монокристаллов германия для покрытий из раствора и расплава полимера. Спектры оптических постоянных $n(v)$ и $k(v)$ получены из спектров МНПВО с применением процедур Френеля и Крамерса–Кронига. Спектры $\alpha'(v)$ рассчитаны из спектров изотропных значений $n(v)$ и $k(v)$, а спектры анизотропных значений $\alpha'_p(v)$ и $\alpha'_s(v)$ – из спектров $n_p(v)$ и $n_s(v)$ в p - и s -поляризациях падающего света в приближении Лорентц–Лоренца. Из спектров $k(v)$ и $\alpha'(v)$ для полос v_s (2848 см^{-1}) и v_{as} (2912 см^{-1}) определены дихроичные отношения, параметр ориентации Σ макромолекул в зависимости от температуры и от концентрации c полимера. Сопоставлены значения α'_s , α'_p и размеры s участков макроцепи, контактирующих с поверхностью кристалла, с величинами α_{\parallel} и α_{\perp} κ -парафинов и ПЭ в растворах по данным ДЛП в потоке и с размерами статистического сегмента Куна. В полимерных покрытиях при $[\eta]c < 1$ $s \approx 8$, что соответствует длине куновского статистического сегмента, и $s \approx 4$ для $[\eta]c = 3\text{--}5$. Переход от плоскостной к гомеотропной ориентации макромолекул на поверхности германия для покрытий из расплава ПЭ выражается в изменении значений α'_s , α'_p и дихроичного отношения α'_s/α'_p , а также s в интервале 340–360 К.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1–4], экспериментальные и расчетные подходы спектроскопии НПВО при изучении межфазной границы жидкость (твердое тело)–твердое тело, позволяют получить макро- и микрохарактеристики [2] в области собственного поглощения полимеров, например, такие как оптические постоянные $n(v)$ и $k(v)$, а также ориентационные параметры [5] макромолекул. Ранее методом ИК-спектроскопии МНПВО была изучена структура поверхностных слоев триацетата целлюлозы (ТАЦ), полученных из раствора полимера на монокристаллах KRS-5 [6], а также полиэтилена на монокристаллах германия из раствора [7] и из расплава [8]. Из интенсивностей полос симметричных v_s (2848 см^{-1}) и антисимметричных v_{as} (2912 см^{-1}) валентных колебаний метиленовых групп в спектрах $k(v)$ ПЭ на поверхности монокристаллов, рассчитанных по соотношениям Френеля и Крамерса–Кронига [3], и ориентационных параметров макромолекул [5, 9] следует [7], что высокая плотность переходного слоя обусловлена параллельной упаковкой макромолекул типа кристаллитов с выпрямленными цепями (КВЦ) [10] на поверхности германия для образцов из раствора ПЭ. На поверхности KRS-5 обнаружена гомеотропная ориентация

макромолекул ТАЦ в покрытиях, полученных из разбавленных растворов [6]. Степень ориентации S и Σ [9] макромолекул на поверхности монокристаллов, как установлено в работах [6, 7], зависит от концентрации полимера c в растворе или от безразмерного параметра $[\eta]c$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость. Максимальным величинам S и Σ соответствуют значения $[\eta]c < 2$, для разбавленных растворов ПЭ (при $[\eta]c = 3\text{--}5$) плотность упаковки макромолекул и значения S и Σ в поверхностном слое минимальны, а сам слой имеет наибольшую протяженность [7].

Отметим, что спектры показателя преломления $n(v)$ и мнимой части средней комплексной поляризуемости $\alpha'(v)$ ПЭ в области собственного поглощения полимера не изучены. Переход от спектров $n(v)$ и $k(v)$ к спектрам $\alpha'(v)$ возможен для слабо ассоциированных жидкостей, например CHCl_3 и CCl_4 [11], и требует учета эффектов поля световой волны и потенциала межмолекулярных взаимодействий [12, 13]. Из спектров $\alpha'(v)$ можно рассчитать коэффициенты Эйнштейна [12], а также получить значения поляризуемостей α' для изолированных полос [11] полимера и сопоставить их с поляризуемостями, полученными с помощью других методов определения α' [11, 13]. Такой подход применим и для анизотропных сред [11–14], к которым относятся граничные поли-

мерные слои. В этом случае требуется количественный анализ формы сложного спектрального контура $\alpha'(v)$ и его сопоставление со спектрами $n(v)$ и $\kappa(v)$ полимера [7].

В настоящей работе изучены ИК-спектры $n(v)$ и $\alpha'(v)$ ПЭ в области 2740–3040 см^{-1} для граничных слоев толщиной менее 1 мкм на поверхности монокристаллов германия из раствора и расплава полимера. Установлены закономерности ориентации макромолекул в покрытиях при вариации концентрации полимера в растворе и температуры. Рассчитанные из спектров $n(v)$ и $\kappa(v)$ значения поляризумостей α'_s и α'_p макромолекул на поверхности германия сопоставлены с поляризумостями α_{\parallel} и α_{\perp} n -парафинов и ПЭ в растворе по данным ДЛП в потоке [13]. Размеры участков макроцепи, контактирующих с поверхностью монокристалла, также сопоставляются с соответствующими длинами полиметиленовой цепи n -парафинов и ПЭ в растворе [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены два типа покрытий ПЭ на поверхности монокристаллов германия, полученных соответственно из раствора полимера и из порошкового ПЭ путем оплавления [8]. Использовали ПЭНД марки 273, по ГОСТ 16338–85, $M_w = (2.1 \pm 0.15) \times 10^5$ [15] (характеристическая вязкость $[\eta] = 1.3\text{--}1.5 \text{ дL/g}$ при 363 К). Растворы полимера готовили в уайт-спирите (фракция с $T_{\text{кип}} = 428 \text{ K}$, $n_D^{20} = 1.4330$) при 383 К. Полимерные покрытия толщиной 4–6 мкм получали нанесением горячих растворов ПЭ (383 К) на поверхность монокристаллов германия с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре. Покрытия из расплава порошкового полимера толщиной 200–400 мкм формировали путем нанесения ПЭ на поверхность граней монокристалла германия (элемента МНПВО, $N = 2 \times 14$, $\theta = 45^\circ$) и последующего оплавления между фторопластовыми пластинами при 493 К в течение 20 мин.

ИК-спектры МНПВО покрытий ПЭ регистрировали на спектрофотометрах UR-20 и "Specord IR-75" в области 2700–3100 см^{-1} (скорость сканирования $< 10 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, постоянная времени 3 с) с помощью приставок МНПВО-1 [1, 4] на элементах МНПВО из германия ($\theta = 45^\circ$, число отражений $N = 2 \times 14$). Для получения ИК-спектров МНПВО расплава порошкового ПЭ применяли терmostатированный оптический блок [16], позволяющий регистрировать спектры МНПВО в циклах нагревания и охлаждения в диапазоне 293–400 К со скоростью нагревания и охлаждения образцов 1 град/мин, точность поддержания температуры $\pm 3^\circ\text{C}$. В качестве поляризатора использовали реплику РПИ-4 [1], расположенную непосредственно после осветителя спектрофотометра.

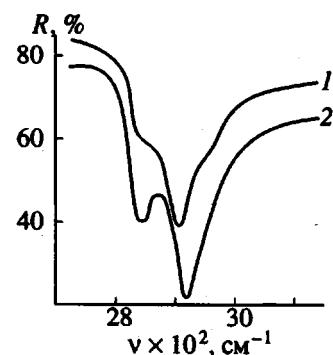


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения $R(v)$ в p - (1) и s - (2) поляризациях падающего света в области валентных колебаний $v(\text{CH})$ метиленовых и метильных групп ПЭ 2700–3100 см^{-1} на поверхности монокристалла германия ($N = 2 \times 14$, $\theta = 45^\circ$); покрытие из раствора полимера концентрацией 2%, 298 К.

Расчет спектров $\kappa(v)$ и $n(v)$ поверхностных слоев ПЭ на германии

Данные в координатах коэффициент отражения R —волновое число v , (рис. 1), где j — число точек ($j = 100\text{--}120$), обрабатывали с применением процедур Френеля и Крамерса—Кронига с помощью программы [3]. Спектры $\kappa_{s,p}(v)$ и $n_{s,p}(v)$ ПЭ на поверхности германия (рис. 2) получены при значениях n и κ в привязочных точках: $2778 \text{ см}^{-1} - n_1 = 1.53$, $\kappa_1 = 1.3 \times 10^{-3}$; $3040 \text{ см}^{-1} - n_2 = 1.42$, $\kappa_2 = 1.3 \times 10^{-3}$ [7].

В спектрах $\kappa(v)$ покрытий ПЭ на KRS-5, полученных из расплава при 493 К, интенсивности полос валентных колебаний карбоксильных, альдегидных и кетонных групп [4] составляют 8×10^{-3} (1710 см^{-1}) и 1.6×10^{-3} (1742 и 1730 см^{-1}) в расчете для $N = 1$ и близки к значениям $\kappa(v)$ функциональных групп полимера в поверхностном слое массивного образца ПЭ [17]: 4.5×10^{-3} (1710 см^{-1}) и 9×10^{-3} (1742 см^{-1}). Содержание винилиденовых групп 2–3 группы на 100 атомов углерода [18].

Согласно работе [7], спектры $\kappa(v)$ и $n(v)$ $\text{n-C}_{19}\text{H}_{40}$, $\text{n-C}_2\text{H}_{14}$ и полиэтилена на KRS-5 близки друг другу по структуре мультиплета в области 2740–3040 см^{-1} и по значениям n и κ ($N = 1$). Спектры $\kappa(v)$ и $n(v)$ образцов ПЭНД [5] из раствора ($c = 1 \text{ мас. \%}$) на KRS-5 и из расплава на ИКС-35 [4] также практически полностью совпадают [7]. Различия в спектрах $\kappa(v)$ и $n(v)$ ПЭ на германии и на KRS-5 выражаются в росте значений $\kappa(v)$ и $n(v)$ в области 2740–3040 см^{-1} для покрытий как из раствора, так и из расплава полимера (рис. 2).

Выделение индивидуальных компонент v_s и v_{as} в спектрах $\kappa(v)$ в области 2740–3040 см^{-1} , отвечающей сложному мультиплету полос валентных колебаний групп CH_2 и CH_3 [5, 19], проводили с помощью программы, выполненной по алгоритму [20] (рис. 2). Форму контура полос v_s и v_{as} ап-

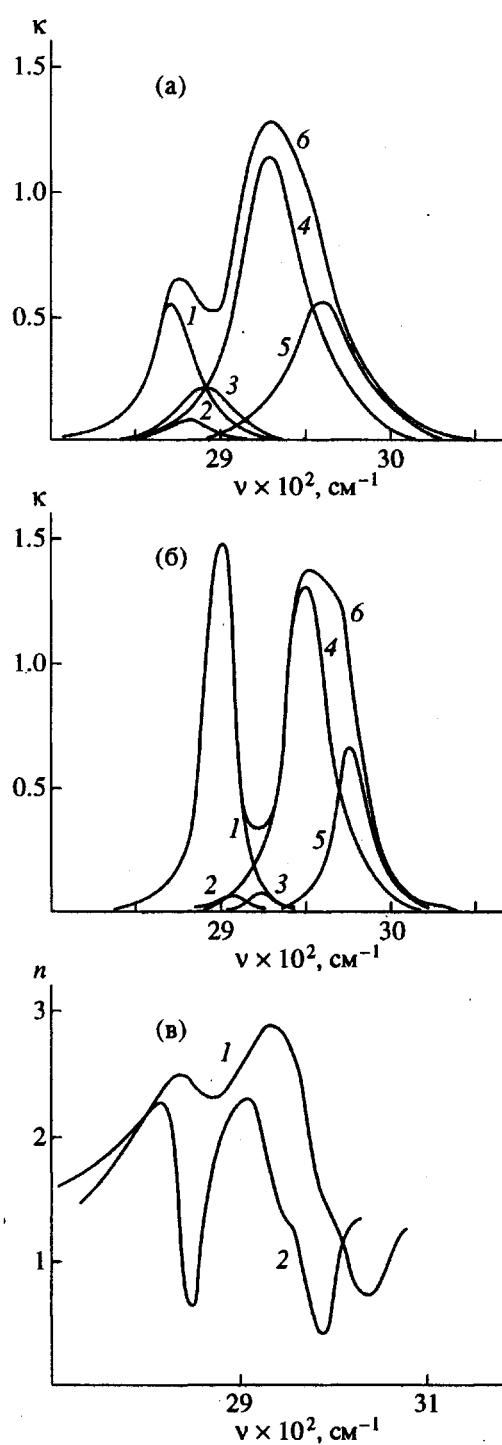


Рис. 2. Спектры показателя поглощения $\kappa_s(v)$ (а, б) и показателя преломления $n_s(v)$ (в) ПЭ в области валентных колебаний $v(\text{CH})$ метиленовых и метильных групп $2700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ на поверхности монокристаллов германия для покрытий, полученных из раствора (а и в, кривая 1) и из расплава (б и в, кривая 2) полимера. 1–5 – разложение мультиплета $\kappa(v)$ на индивидуальные компоненты, 6 – суммарная кривая; а – покрытия из раствора с концентрацией 2%, 298 К; б – из расплава 358 К.

проксимировали суперпозиций функций Лоренца и Гаусса. Параметры полос – интегральные интенсивности $A_j(\kappa)$, полуширины $\Delta v(1/2)$, оптические плотности κ_j^0 для *s*- и *p*-поляризаций падающего света (табл. 1) – использовали для расчета дихроичных отношений $D_{s,p}$, ориентационного параметра Σ (рис. 3 и 4) и поверхностных концентрационных избытоков $\Delta A(\kappa)$.

Спектры $n_{s,p}(v)$ и $\kappa_{s,p}(v)$ в *s*- и *p*-поляризациях падающего света использовали для расчета изотропных величин $n(v)$ и $\kappa(v)$ (рис. 5), а также для изотропных $\alpha'(v)$ (рис. 6 и 7) и анизотропных значений $\alpha'_{s,p}(v)$ [11, 13] (рис. 2).

Расчет спектров $\alpha'(v)$ и параметров ориентации макромолекул

Для транс-конфигурации плоской вытянутой полиметиленовой макроцепи дипольные моменты переходов M_x (2848 см^{-1}) и M_y (2912 см^{-1}), соответствующие модам $d^+(n)$ и $d^-(n)$ симметрии $B_{2u} + B_{3u}$, ортогональны друг другу и в первом приближении оси Oc цепи [19] (рис. 1, табл. 1). Направление вектора напряженности электрического поля E для *s*-поляризации падающего света в лабораторной системе координат XYZ совпадает с осью OZ , где OZ – нормаль к поверхности раздела и плоскости (001) кристалла, в предположении, что дипольный момент перехода M_{as} валентных колебаний $v_{as}(\text{CH})$ составляет угол 67°C с осью Oc цепи [5].

Дихроичные отношения $D_{s,p}(\kappa)$ рассчитывали по выражению

$$D_{s,p}(\kappa) = A_s(\kappa)/A_p(\kappa), \quad (1)$$

где A_s и A_p – интегральные интенсивности полос в спектрах $\kappa_s(v)$ и $\kappa_p(v)$ (табл. 1). Параметр ориентации Σ [11] получен по выражению

$$\Sigma = (gD_{s,p} - 1)/(gD_{s,p} + 2), \quad (2)$$

где $g = n_s/n_p$ – отношение показателей преломления, соответствующих максимумам интенсивностей полос v_{as} и v , в спектрах $\kappa_s(v)$ и $\kappa_p(v)$ (рис. 2–4).

Спектры изотропных значений $\alpha'(v)$ [12] рассчитывали из спектров $n(v)$ и $\kappa(v)$ в приближении Лоренц–Лоренца [11] (рис. 5–7)

$$\alpha'(v) = 3[6n\kappa/((n^2 - \kappa^2 + 2)^2 + 4n^2\kappa^2)]/4\pi N_A, \quad (3)$$

где N_A – число Авогадро. Изотропные значения $n(v)$ и $\kappa(v)$ получены из показателей преломления n_p , n_s и поглощения κ_p , κ_s

$$n(v) = [2n_p(v) + n_s(v)]/3 \quad (4)$$

$$\kappa(v) = [2\kappa_p(v) + \kappa_s(v)]/3 \quad (5)$$

Модель Лоренц–Лоренца, как известно [12–14], применима как для изотропно-, так и анизотропно-поглощающих сред [11, 14], а корректирующий множитель $\theta = [n(v) + 2]/3$ [13] для напряжен-

ности эффективного поля $E_{\text{эф}}$ определяет величины n и α'

$$E_{\text{эф}}(\nu) = \theta(n)E_{\text{ср}}(\nu), \quad (6)$$

где напряженность поля $E_{\text{ср}}$ – средняя величина по объему [12].

Спектры анизотропных значений $\alpha'_p(\nu)$ и $\alpha'_s(\nu)$ (табл. 2) рассчитывали из спектров $n_p(\nu)$ и $n_s(\nu)$ по соотношению [13]

$$\alpha'_{p(s)} = 3[(n_{p(s)}^2 - 1)/(n^2 + 2)]/4\pi N_A \quad (7)$$

Дихроичные отношения $D_{s,p}(\alpha)$ получены по выражению $D_{s,p}(\alpha) = \alpha'_s/\alpha'_p$ (рис. 8, 9).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из рис. 2, спектры $\kappa(\nu)$ покрытий на германии из раствора и из расплава ПЭ представляют собой мультиплет из пяти полос, две из которых, наиболее интенсивные, следует отнести [5, 19] к симметричным $\nu_s(\text{CH})$ (2848 см^{-1}) и антисимметричным $\nu_{as}(\text{CH})$ (2912 см^{-1}) валентным колебаниям метиленовых групп, а полосы 2855 , 2880 , 2942 см^{-1} – к валентным колебаниям $\nu(\text{CH})$ метильных групп. Полосам ν_s и ν_{as} соответствует значение эффективной глубины проникновения света $d_{\text{эф}} \sim 0.1 \text{ мкм}$ [7] (табл. 1).

В спектрах $\kappa(\nu)$ покрытий из раствора ПЭ полоса ν_{as} более интенсивна, чем ν_s (рис. 2, табл. 1). Степень ориентации Σ макромолекул в покрытиях из раствора полимера зависит от параметра $[\eta]c$, максимальные значения Σ соответствуют $[\eta]c < 1$ (рис. 3). В спектрах $\kappa(\nu)$ покрытий, полученных из расплава ПЭ, интегральные интенсивности полос ν_{as} и ν_s близки по величине, и их распределение зависит от температуры (рис. 2), как и значения Σ в циклах нагревания и охлаждения (рис. 4). Обнаружены гистерезис в циклах нагревания и охлаждения образцов, а также инверсия знака Σ : последняя, вероятно, обусловлена разориентацией макромолекул на поверхности.

Можно предположить, что размер участков макроцепи, контактирующих с поверхностью монокристалла, изменяется в зависимости от параметра $[\eta]c$ от долей куновского статистического сегмента до величины, приблизительно равной его длине. В пределе, при адсорбции изолированных макромолекул из разбавленных растворов на поверхности твердых тел [21], размер таких участков строго соответствует длине куновского статистического сегмента. Это означает, что значения α_\perp и α_\parallel также будут определяться концентрацией полимера в растворе. Разориентация макромолекул в покрытиях, полученных из расплава ПЭ, также должна сопровождаться изменением значений α_\perp и α_\parallel вследствие перераспределения длин участков макроцепи, контактирующих с поверхностью и входящих в петли [21].

Таблица 1. Спектроскопические параметры полос валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ метиленовых и метильных групп ПЭ в спектрах $\kappa(\nu)$ в области 2740 – 3040 см^{-1} (покрытие на германии из раствора полимера, $c = 1.0\%$, 298 K)

$\nu_i, \text{ см}^{-1}$		$\Delta\nu(1/2), \text{ см}^{-1}$		$A_i(\kappa), \text{ см}^{-1}$		$D_{s,p}(\kappa)$
1	2	1	2	1	2	
2847	2853	34	46	0.55	1.09	1.98
2872	2883	27	27	0.13	0.10	–
2916	2932	55	60	2.32	3.14	1.35
2958	2968	47	55	0.89	1.29	–

Примечание. Значения $A_i(\kappa)$ в расчете на одно отражение приведены с погрешностью $\pm 10\%$. Вклад функции Лоренца в форму контура полос ν_s (2848 см^{-1}) и ν_{as} (2912 см^{-1}) равен 0.6 – 0.8 . Полоса 2855 см^{-1} $\nu(\text{CH})$ метильных групп не приведена из-за низкой интенсивности. 1 и 2 – соответственно p - и s -поляризация.

Спектры $\alpha'(\nu)$ ПЭ на поверхности германия

Структура мультиплета $\alpha'(\nu)$ в области 2740 – 3040 см^{-1} остается неизменной по сравнению со спектрами $\kappa(\nu)$ (рис. 5). В спектрах $\alpha'(\nu)$ наблюдаются относительный частотный сдвиг $\Delta\nu$, равный $\Delta\nu = \nu_i(\alpha') - \nu_i(\kappa)$, где $\nu_i(\alpha')$ и $\nu_i(\kappa)$ – положения максимумов полос ν_s и ν_{as} в спектрах $\alpha'(\nu)$ и $\kappa(\nu)$, а также уменьшение их полуширин $\Delta\nu(1/2)$. Обнаружена корреляция между значениями $\Delta\nu$ и изотропного показателя поглощения κ^0 полосы ν_{as} ($N = 28$) (рис. 6, прямая 1). Расчет $\Delta\nu$ по соотношению $\Delta\nu = 0.167\kappa^0\Delta\nu(1/2)$, установленному в работе [11] для слабоассоциированных жидкостей в приближении лоренцевой формы контура, дает линейную корреляцию между значениями $\Delta\nu$ и κ^0 для экспериментальных значений κ^0 и $\Delta\nu(1/2)$ (прямая 2).

Корреляция между значениями α' и κ^0 линейна в интервале значений $\kappa^0 = 0.5$ – 1.5 (рис. 6б) и согласуется с аналогичной зависимостью $\alpha'(\kappa_0)$ [11]. Таким образом, подход [11–13], базирующийся на расчете спектров $\alpha'(\nu)$ из спектров $\kappa(\nu)$ и $n(\nu)$,

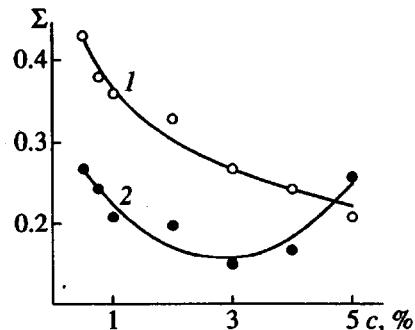


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра ориентации Σ для полос ν_{as} (1) и ν_s (2), рассчитанные из спектров $\kappa(\nu)$ и $n(\nu)$ для покрытий, полученных из растворов полимера.

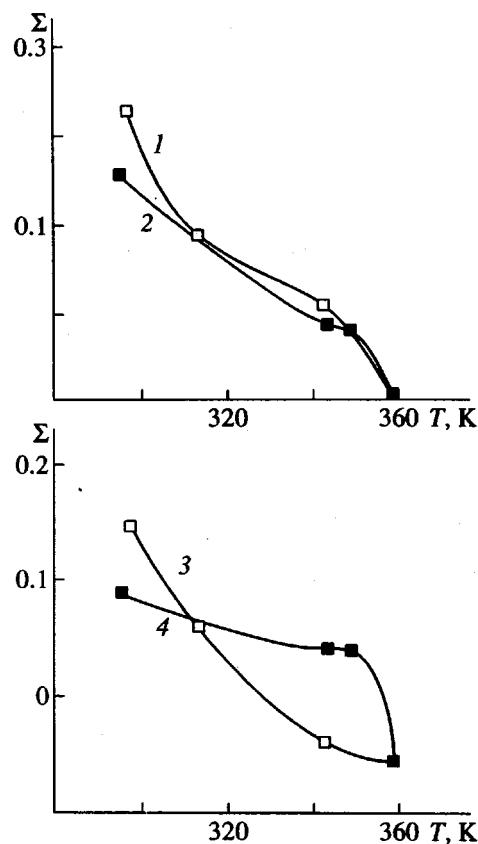


Рис. 4. Температурные зависимости параметра ориентации Σ для полос ПЭ v_{as} (1, 2) и v_s (3, 4), полученные из спектров $\kappa(v)$ и $n(v)$ покрытий, сформированных на германии из расплава ПЭ в циклах нагревания (1, 3) и охлаждения (2, 4) образцов.

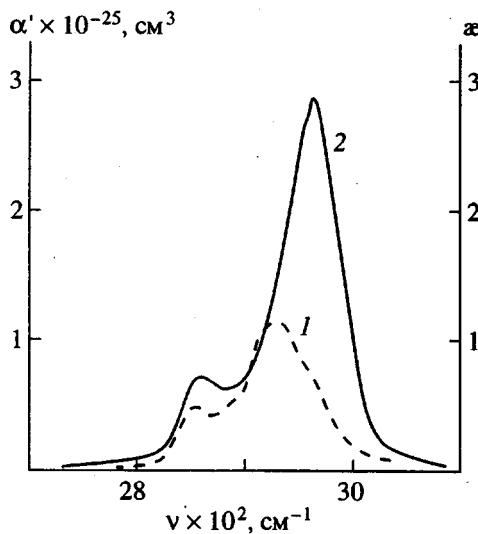


Рис. 5. Спектры изотропных значений $\kappa(v)$ (1) и $\alpha'(v)$ (2) в области 2740–3040 cm^{-1} , рассчитанные по соотношениям Френеля, Крамерса–Кронига по выражению (3). Покрытие получено из раствора ПЭ концентрацией 0.5%, 298 К.

применим для мультиплета полос валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ ПЭ. Этот вывод подтверждается сопоставлением зависимостей $\alpha'(c)$ и $\Delta A(c)$, где $\Delta A(c) = A(c) - A^0(c)$ – избыточная интегральная интенсивность, а $A^0(c)$ – интегральная интенсивность полосы ν_{as} в спектрах раствора ПЭ (рис. 7). Зависимости $\alpha'(c)$ и $\Delta A(c)$ для покрытий ПЭ на германии идентичны, и эти концентрационные кривые имеют минимум при c в растворе, равной 3%.

Структура ПЭ на поверхности германия

Максимальный дихроизм $D_{s,p}(\alpha)$ в покрытиях, полученных из разбавленных растворов полимера, достигается при значении параметра $[\eta]c < 1$: $D_{s,p}(\alpha)$ для полосы ν_{as} при $c \rightarrow 0$ принимает значение 2.7 ± 0.1 (рис. 8, кривая 1), а для полосы ν_s равен $D_{s,p}(\alpha) = 2.3 \pm 0.1$ (рис. 8, кривая 2). В спектрах $\kappa(v)$ максимальный дихроизм $D_{s,p}(\kappa)$ обнаружен для полосы ν_s и составляет 2.8 ± 0.1 , а для полосы $\nu_{as} - D_{s,p}(\kappa) = 2.0 \pm 0.1$ [7]. В области значений $[\eta]c > 5$ дихроизм $D_{s,p}(\alpha)$ заметно увеличивается в сравнении с величинами $D_{s,p}(\alpha)$ в области полуразбавленных растворов полимера при $[\eta]c = 3–5$, что, вероятно, связано с кристаллизацией ПЭ в растворе при концентрациях $c \geq 5\%$ [22].

В спектрах $\alpha'(v)$ покрытий, полученных из расплава ПЭ, максимальный дихроизм $D_{s,p}(\alpha)$ обнаружен для полосы $\nu_{as} - D_{s,p}(\alpha) = 2.20$, а для полосы ν_s он равен $D_{s,p}(\alpha) = 1.62$ при 298 К (рис. 9). В циклах нагревания и охлаждения образцов наблюдается гистерезис и зависимость $D_{s,p}(\alpha)$ от температуры. Полная разориентация макромолекул на поверхности кристалла, $D_{s,p}(\alpha) = 1$, наблюдается при 340–360 К.

Поляризуемости α'_s и α'_p в двух взаимно перпендикулярных направлениях можно сопоставить со значениями поляризуемостей $\alpha_{||}$ и α_{\perp} n -парафинов, полученными методом ДЛП в потоке [13] в приближении Лорентц–Лоренца при $\theta = (n+2)/3$ [12] (табл. 2, рис. 9в и 9г). Разность значений $\alpha'_s - \alpha'_p$ возрастает с уменьшением концентрации полимера в растворе, и соответственно увеличивается размер s участка макроцепи, контактирующего с поверхностью кристалла. Значение s при $c \rightarrow 0$ равно восьми элементарным звеньям цепи или длине куновского статического сегмента. Величина, равная $s \approx 4$, достигается при значении параметра $[\eta]c = 3–5$ и увеличивается до предельного значения в результате кристаллизации полимера в растворе при $[\eta]c \geq 5$.

Взаимодействия антисимметричных и симметричных валентных колебаний групп CH_2 [7, 19] в спектрах $\alpha'(v)$ ПЭ выражаются в изменении отношения α'_{as}/α'_s при вариации концентрации поли-

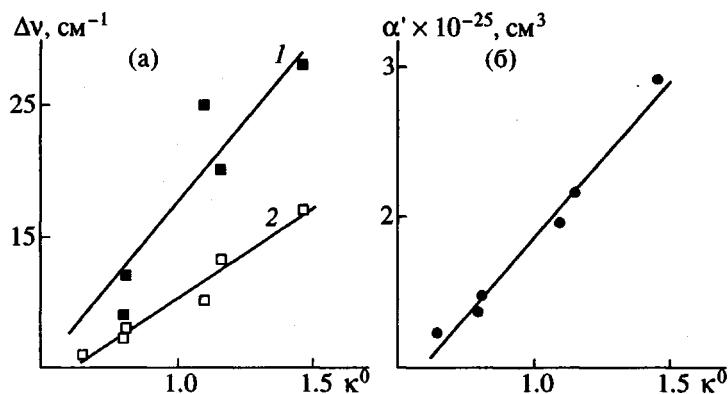


Рис. 6. Корреляционные зависимости частотного сдвига полосы v_{as} (2912 cm^{-1}) – Δv (а) и изотропных значений поляризуемости α' (б) ПЭ от безразмерного показателя поглощения κ^0 : 1 – экспериментальные, 2 – расчетные данные; покрытия из раствора полимера.

мера и температуры. В *p*-поляризации падающее света отношение $\alpha'_{as}/\alpha'_s = 1$ и не зависит от концентрации ПЭ в растворе, а в *s*-поляризации α'_{as}/α'_s зависит так же, как и длина участков *s* полиметиленовой цепи, контактирующих с поверхностью монокристалла (рис. 10, табл. 2). В *транс*-конфигурации макроцепи дипольные моменты переходов M_{as} (2912 cm^{-1}) и M_s (2848 cm^{-1}) ортогональны друг другу [16], поэтому интегральная интенсивность $A_{as}(\kappa)$ полосы v_{as} должна быть заметно выше, чем $A_s(\kappa)$, и отношение $\alpha'_{as}/\alpha'_s > 1$ (рис. 10, кривая 1; рис. 11а и 11б). Для свернутой конфигурации полиметиленовой цепи направления M_{as} и M_s совпадают и $\alpha'_{as}/\alpha'_s \approx 1$ (рис. 10, кривая 2; рис. 11в и 11г).

Дублет v_{as}/v_s имеет признаки фермиевского дублета [19]. Чем меньше параметр взаимодействия $2W$ [7], тем больше отношение интенсивностей полос v_{as} и v_s . С увеличением $2W$ это отношение стремится к единице [7]. Расстояние между компонентами дублета v_{as} и v_s в спектрах $\kappa(v)$ и $\alpha'(v)$ также определяется значением $2W = 50–60 \text{ cm}^{-1}$ [7], согласующимся с параметром взаимодействия колебаний в аналогичном дублете в спектрах КР $2W = 46–62 \text{ cm}^{-1}$ [19]. Из этих данных следует, что на поверхности германия макромолекулы обладают сегментальной подвижностью, и незаторможенное вращение плоских и неплоских участков макроцепи, контактирующих с поверхностью, приводит к перераспределению интенсивностей полос v_s и v_{as} (рис. 11).

Таблица 2. Рассчитанные из ИК-спектров МНПВО полиэтилена значения мнимой части средней комплексной поляризуемости α'_p и α'_s для полос v_s (1) и v_{as} (2) и размеры *s* участков (число элементарных звеньев) макроцепи, контактирующих с поверхностью монокристалла германия

$c, \%$	n_p	n_s	$\alpha'_p \times 10^{-25}, \text{cm}^3$		$\alpha'_s \times 10^{-25}, \text{cm}^3$		$(\alpha'_s - \alpha'_p) \times 10^{-25}, \text{cm}^3$		<i>s</i>
			2	1	2	1	2	1	
	–	–	1.80	1.91	3.58	5.25	1.78	3.34	8
0.50	2.05	2.83	1.77	1.79	3.14	4.35	1.37	2.56	6
0.75	1.94	2.68	1.92	1.70	3.28	3.75	1.36	1.94	5
1.00	1.91	2.53	1.74	1.67	2.60	3.45	0.86	1.78	5
2.00	1.80	2.42	1.49	1.57	2.43	2.86	0.94	1.29	4
3.00	1.69	1.95	1.48	1.47	2.27	2.27	0.79	0.80	4
4.00	1.67	2.26	1.41	1.38	2.73	3.07	1.32	1.69	4
5.00	2.24	3.27	1.89	1.94	3.52	3.52	1.63	3.58	7

Примечания. *s* – число элементарных звеньев, рассчитанное из значений $(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})$ для *n*-парафинов [20]. В первой строке приведены величины α_p , α_s и *s*, полученные для бесконечного разбавления, 298 К.

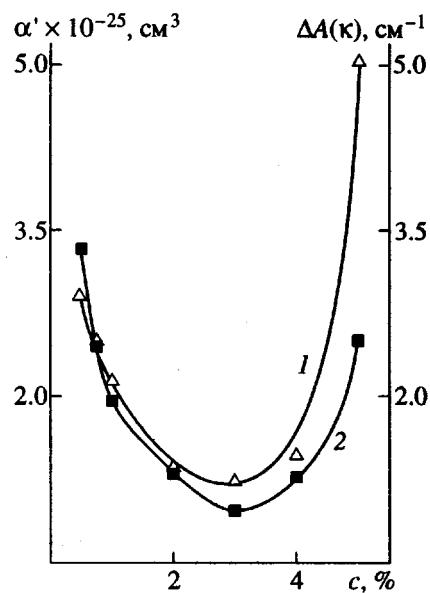


Рис. 7. Зависимости изотропных значений поляризуемости α' (1) и избыточной интегральной интенсивности ΔA (2) от концентрации полимера c , рассчитанные для полосы ν_{as} (2912 cm^{-1}) из спектров $\kappa(v)$ и $n(v)$. Для $c = 5\%$ значение α' равно $3.5 \times 10^{-24} \text{ см}^3$.

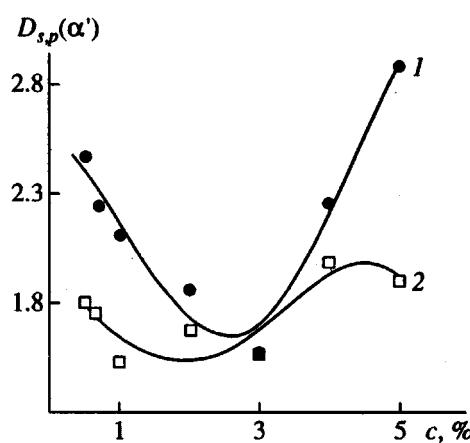


Рис. 8. Концентрационные зависимости дихроичных отношений $D_{s,p}(\alpha)$ полос ν_{as} (1) и ν_s (2) ПЭ, полученные из спектров $\alpha'_s(v)$ и $\alpha'_p(v)$ покрытий на германии из раствора полимера.

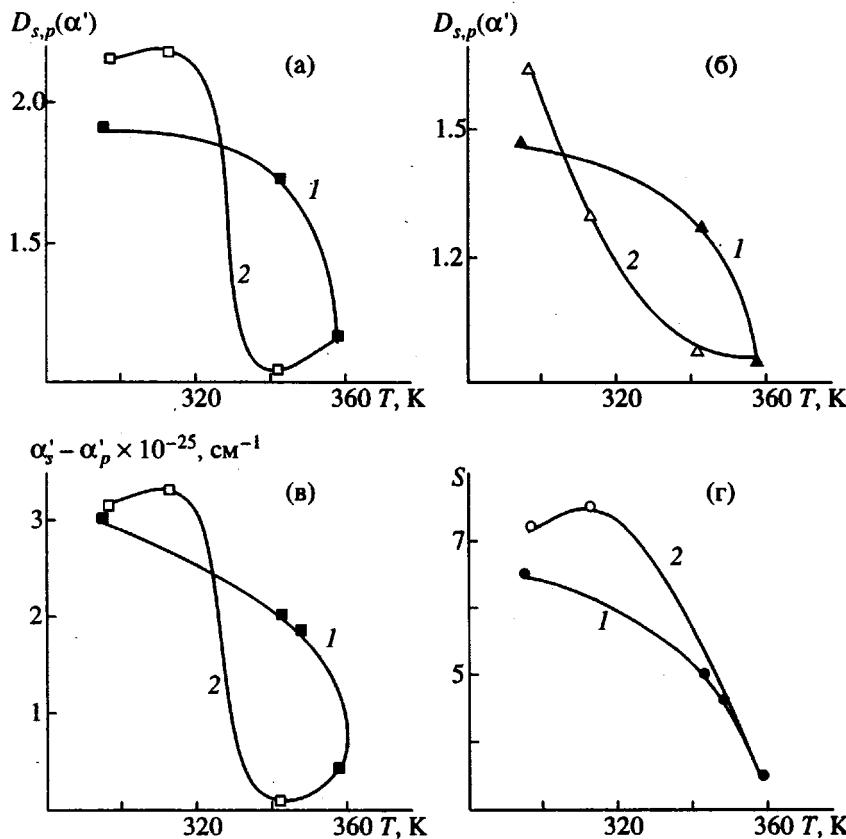


Рис. 9. Температурные зависимости дихроичных отношений $D_{s,p}(\alpha)$ для полос ν_{as} (а) и ν_s (б), разности поляризуемостей $\alpha'_s - \alpha'_p$ (в) и размера s участков цепи (число элементарных звеньев) (г) для полосы ν_{as} в циклах нагревания (1) и охлаждения (2) образцов; покрытия получены из расплава ПЭ.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет рассчитывать значения поляризуемостей α'_s и α'_p из спектров $n(v)$ и $k(v)$ в области собственного поглощения ПЭ. Разность значений $\alpha'_s - \alpha'_p$ [13] определяет размер s участков макроцепи, контактирующих с поверхностью монокристалла (табл. 2, рис. 9в и 9г), а $D_{s,p}(\alpha)$ характеризует соотношение участков макромолекул на поверхности и в петлях [21] (рис. 8). Значения s изменяются в покрытиях, полученных из раствора, при вариации концентрации полимера, а в покрытиях, полученных из расплава ПЭ – при вариации температуры. Например, в покрытиях, полученных из расплава ПЭ, длина участков макроцепи в петлях [21] и контактирующих с поверхностью, практически совпадает при 340–360 К: α'_p (2912 см^{-1}) = $2 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, а $\alpha'_s = 2.6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, 358 К. Для полосы v_s значения α'_s и α'_p также совпадают и равны $2.34 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ при 358 К (рис. 9). При $\alpha'_s/\alpha'_p \leq 1$ соотношение длин участков макроцепи в пользу петель, а при $\alpha'_s/\alpha'_p > 1$ (<340 К) длина участков макроцепи на поверхности выше, чем в петлях. Переориентацию вектора-директора [9] по отношению к нормали поверхности {001} монокристалла германия можно считать завершенной при $\alpha'_s/\alpha'_p \leq 1$.

В адсорбированном состоянии изолированной макромолекулы перераспределение длины участков макроцепи на поверхности твердого тела и в петлях приводит к ее десорбции [21]. В объемной фазе полимера интенсивность релаксационного перехода при 340–360 К определяется долей макромолекул в аморфной неупорядоченной фазе полимера [23]. В ПЭ на поверхности германия этот процесс, вероятно, связан с переходом от плоскостной ориентации макромолекул с выделенным направлением ориентации макроцепей в плоскости XY к гомеотропной, с преимущественным направлением вектора-директора [9] вдоль оси OZ. Гомеотропный тип ориентации макромолекул на поверхности субстрата приводит, как известно [24], к транс-кристаллизации цепей в покрытиях, полученных из расплава ПЭ, толщиной >100 мкм (рис. 9).

Как следует из рис. 3 и 4, параметры ориентации макромолекул в покрытиях из раствора при концентрации $c = 3\text{--}4\%$ и расплава полимера близки друг другу: в первом случае $\Sigma = 0.22$ ($D_{s,p} = 1.9$) (рис. 3), а во втором – 0.19 ($D_{s,p} = 2.0$) (рис. 4). Величина $\alpha'_s - \alpha'_p$ несколько выше в покрытиях из расплава в сравнении с покрытиями из раствора из-за более высокой плотности ПЭ в образцах, полученных из расплава (табл. 2, рис. 9в и 9г). Максимальному параметру ориентации Σ макромолекул на поверхности германия соответствует

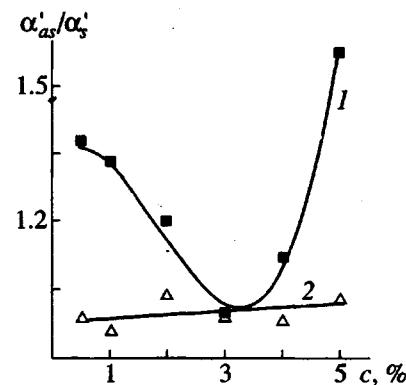


Рис. 10. Зависимости отношения интенсивностей α'_{as}/α'_s полос v_{as} и v_s от концентрации полимера c , рассчитанные из спектров $\alpha'_s(v)$ и $\alpha'_p(v)$ для s - (1) и p -поляризаций (2) падающего света.

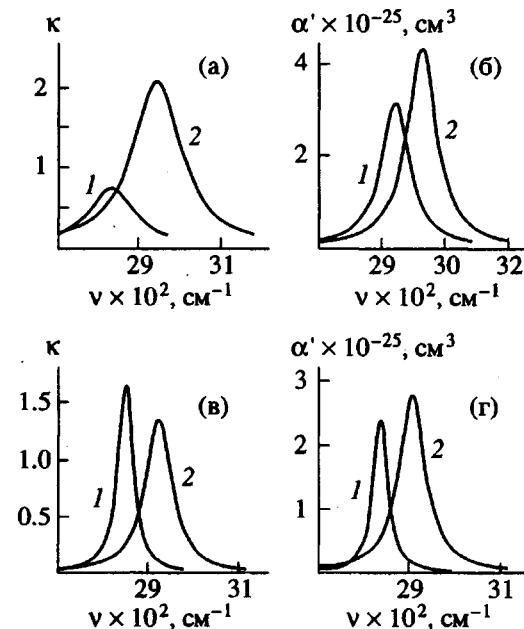


Рис. 11. Лоренцевы составляющие полос v_{as} (1) и v_s (2) в спектрах $\kappa_s(v)$ (а, в) и $\alpha'_s(v)$ (б, г) в покрытиях, полученных из раствора ($c = 0.5\%$) (а, б) и из расплава (358 К) (в, г) ПЭ.

параллельная упаковка сегментов цепи типа кристаллитов с выпрямленными цепями [10, 25], что подтверждается результатами изучения ИК-спектров МНПВО полиэтилена на монокристаллах KRS-5 в области маятниковых колебаний метилновых групп [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harrick N.J. Internal Reflection Spectroscopy. New York: Wiley, 1967.

2. Альперович Л.И. Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик. Душанбе: Ирфон, 1973.
3. Сайдов Г.В., Бернштейн Е.В., Спевак Н.В., Юдович М.Е. Жидкостная спектроскопия внутреннего отражения и ее некоторые приложения. Л.: ВИНИТИ, 1980. № 1721.
4. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984.
5. Zbinden R. Infrared Spectroscopy of High Polymers. New York; London: Acad. Press, 1964.
6. Поляков Д.Н., Красовский А.Н., Одляницкий Л.А. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 6. С. 90.
7. Красовский А.Н., Харлампьев А.А., Поляков Д.Н. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 3. С. 455.
8. Красовский А.Н., Курносов В.В., Стоянов О.В., Баранов В.Г., Поляков Д.Н., Аленер Л.В., Дебердеев Р.Я. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 32. № 10. С. 2174.
9. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидкых кристаллов. М.: Наука, 1978.
10. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров / Под ред. Ельяшевича А.М. Л.: Химия, 1990. С. 89.
11. Сайдов Г.В. // Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий / Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.: ЛГУ, 1986. Вып. 4. С. 5.
12. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
13. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984.
14. Магарик С.Я., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2179.
15. Машуков Н.И., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Сердюк В.Д. // Пласт. массы. 1991. № 3. С. 24.
16. Красовский А.Н., Нефедов П.П., Миронова Н.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1988. № 3. С. 380.
17. Tshmel A.E., Vettegren V.I., Zolotarev V.M. // J. Macromol. Sci. Phys. 1982. V. 21. № 2. P. 243.
18. Мансуров Д.И. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГТУ, 1994.
19. Snyder R.G., Scherer J.R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 8. P. 3221.
20. Яцимирский К.Б., Малькова Т.В. // Журн. неорг. химии. 1961. Т. 6. № 2. С. 2590.
21. Калинин К.К., Красовский А.Н., Беленький Б.Г., Андреева Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2304.
22. Шангин Ю.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 12. С. 88.
23. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
24. Привалко В.П., Дебердеев Р.Я., Рымаренко Н.Л., Шмакова О.С., Липатов Ю.С. // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 11. С. 44.
25. Красовский А.Н., Баранов В.Г., Эдильян Э.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 826.

Polarizability Spectra and the Structure of Boundary Layers of Polyethylene on Germanium

A. A. Kharlampiev, A. N. Krasovskii, and D. N. Polyakov

Institute of Cinema and Television, ul. Pravdy 13, St. Petersburg, 191126 Russia

Abstract—Spectra of the imaginary part of mean complex polarizability $\alpha'(v)$ in the range of stretching vibrations of methylene groups ($2740\text{--}3040\text{ cm}^{-1}$) in the boundary layers of PE coatings obtained from polymer solutions and melts on the surface of germanium monocrystals were investigated. The $n(v)$ and $\kappa(v)$ spectra of optical constants were obtained from ATR spectra using Fresnel and Kramers-Cronig procedures. The $\alpha'(v)$ spectra were calculated from the spectra of isotropic values of $n(v)$ and $\kappa(v)$, whereas the spectra of anisotropic values $\alpha'_p(v)$ and $\alpha'_s(v)$ were obtained from the $n_p(v)$ and $n_s(v)$ spectra (in p - and s -polarizations of incident light) in the Lorentz-Lorenz approximation. Plots of dichroic ratios and parameter of macromolecular orientation Σ versus temperature and polymer concentration c were calculated from the α'_s and α'_p spectra for the v_s (2848 cm^{-1}) and v_{as} (2912 cm^{-1}) bands. Values of α'_s , α'_p and dimensions s of the chain fragments contacting the crystal surface were compared with those of $\alpha_{||}$ and α_{\perp} for n -paraffins and PE in solutions (calculated from streaming birefringence data) and with the size of Kuhn (statistical) segment. In polymer coatings at $[\eta]c < 1$, $s \approx 8$, which corresponds to the length of Kuhn segment; $s \approx 4$ for $[\eta]c = 3\text{--}5$. The transformation of planar orientation of macromolecules at the PE melt-coated germanium surface to homeotropic orientation is accompanied by the changes in the values of α'_s , α'_p , dichroic ratio α'_s/α'_p , and s , at $340\text{--}360\text{ K}$.