

УДК 541.64:543.422.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА
НА ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ МНОГОКРАТНОГО
НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ**

© 1998 г. А. Н. Красовский, А. А. Харлампиев

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

Поступила в редакцию 24.07.97 г.

Принята в печать 04.12.97 г.

Изучены спектры оптических постоянных $n(v)$ и $\kappa(v)$ ПЭ в области симметричных $v_s(\text{CH})$ и асимметричных $v_{as}(\text{CH})$ валентных колебаний метиленовых групп ($2740\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$) в граничных слоях на поверхности монокристаллов германия, селенида цинка, стекол KRS-5 и флюорита для покрытий, полученных из раствора и расплава полимера. Из ИК-спектров МНПВО покрытий, полученных из 0.2–5.0%-ных растворов и оплавленных при 448, 473 и 503 К, рассчитаны спектры мнимой части средней комплексной поляризуемости, анизотропия поляризуемости и ориентационные параметры макромолекул. Показано, что отношение интегральных интенсивностей A_{as}/A_s , истинное расщепление $\Delta = v_{as}^0 - v_s^0$ и константа K взаимодействия колебаний зависят от длины участка макроцепи в транс-конфигурации. Длина такого участка, а также ориентационные параметры макромолекул изменяются немонотонным образом с ростом концентрации ПЭ для покрытий как на германии, так и на стеклах KRS-5. Установлены режимы термообработки покрытий, отвечающие максимальным значениям параметров анизотропии и ориентации макромолекул.

Изучение аморфно-кристаллических полимеров [1], в том числе ПЭ и других полимерных диэлектриков [2–4], на поверхности оптических и полупроводниковых монокристаллов [5, 6] представляет интерес в научном [7, 8] и прикладном [9, 10] аспектах. Наряду с низкотемпературными релаксационными явлениями при стекловании ПЭ [2, 3] особое внимание вызывают высокотемпературные переходы [11], обусловленные взаимодействием цепей в элементарной ячейке [7, 8], а также ориентационные эффекты [12] в граничных полимерных слоях на поверхности монокристаллов, полученных из раствора и расплава ПЭ.

Эффективным методом изучения структуры и ориентационных параметров полимеров на поверхности монокристаллов является спектроскопия НПВО [13, 14]. Ранее установлено [15], что корректные характеристики граничных полимерных слоев, такие как оптические постоянные $n(v)$ и $\kappa(v)$, могут быть рассчитаны из спектральных данных с помощью соотношений Френеля и Крамерса–Кронига [5], а ориентационные параметры макромолекул [16] – из спектров действительной $\alpha(v)$ и мнимой $\alpha'(v)$ частей средней комплексной поляризуемости $\langle\alpha\rangle$ [6] в приближении Лорентц–Лоренца [17] с учетом потенциала меж-

молекулярного взаимодействия и эффектов поля световой волны [15].

Плоскостная ориентация макромолекул обнаружена в ПЭ-покрытиях монокристаллов германия для граничных слоев толщиной менее 0.3 мкм [5]. Средняя длина s участка макроцепи, контактирующего с поверхностью монокристалла, согласно данным работы [6], пропорциональна разности значений поляризуемостей $\alpha'_s - \alpha'_p$ в двух взаимно перпендикулярных направлениях, одно из которых совпадает с длинной осью Oc макромолекулы. Установлено [6], что анизотропия поляризуемости $\alpha'_s - \alpha'_p$ [17], рассчитанная для ПЭ-покрытий на германии, полученных из расплава, зависит от температуры отжига, причем максимальные значения $\alpha'_s - \alpha'_p$ соответствуют длине статистического сегмента Куна или восьми элементарным звеньям, $s = 8$ [18].

В настоящей работе изучено распределение интенсивностей полос $v_s(\text{CH})$ и $v_{as}(\text{CH})$ метиленовых групп ПЭ в спектрах оптических постоянных $\kappa(v)$ и $n(v)$, а также поляризуемости $\alpha'(v)$ макромолекул на поверхности монокристаллов германия, селенида цинка, стекол KRS-5 и флюорита в

Таблица 1. Частоты, полуширины $\Delta\nu_{1/2}$, интенсивности κ^0 и интегральные интенсивности $A(\kappa)$ полос валентных колебаний ν_s и ν_{as} метиленовых групп в спектрах $\kappa(v)$ ПЭ на поверхности монокристаллов в *p*- и *s*-поляризациях падающего света; покрытия из 0.5%-ного раствора полимера

Кристалл	$d_{\text{эфф}}$, мкм ($\pm 5\%$)	ν_i , см $^{-1}$		$\Delta\nu_{1/2}$, см $^{-1}$		κ^0		$A(\kappa)$, см $^{-1}$		$\frac{A_{as}}{A_s}$	k , см $^{-1}$	K , см $^{-1}$	$D_{s,p}$ (± 0.1)
		<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>s</i>			
CaF_2^*	0.56	2867	2867	33	27	0.013	0.019	0.76	0.82	7.6	83.4	53.6	1.2
		2958	2951	41	40	0.11	0.12	5.43	6.26				1.2
KRS-5	0.43	2857	2862	16	26	0.18	0.30	3.5	8.3	4.2	82.5	65.1	2.0
		2931	2944	36	36	0.47	0.81	17.6	34.7				2.4
ZnSe	0.26	2863	2866	20	20	0.26	0.41	9.2	16.9	3.6	84.3	69.4	1.8
		2937	2951	33	38	0.65	1.35	27.8	61.3				2.2
Ge	0.25	2851	2858	34	54	0.35	0.74	15.2	48.5	3.3	86.4	73.2	3.2
		2929	2944	68	57	1.10	2.11	94.6	143				1.6

Примечание. Значения $A(\kappa)$ и κ^0 приведены в расчете на полное число отражений N . Погрешность определения частоты $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, κ^0 и интегральной интенсивности $A(\kappa)$ полос соответственно 5 и 10%.

* Для одностороннего полимерного покрытия, $N = 6$.

покрытиях, полученных из раствора и расплава полимера. Цель настоящей работы – установление концентрационных, температурных и кинетических зависимостей параметров ориентации и анизотропии макромолекул в граничных слоях ПЭ на поверхности оптических монокристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двусторонние ПЭ-покрытия (ПЭНД марки 273 [19], по ГОСТ 16338-85) толщиной 4–6 мкм получали нанесением горячих растворов полимера концентрацией 0.2–5.0 мас. % в уайт-спирите (фракция с $T_k = 428 \text{ K}$) при 383 К на поверхность граней стандартных монокристаллических элементов МНПВО германия (число отражений $N = 2 \times 14$, $\theta = 45^\circ$, $n_D = 4.1$), селенида цинка ($N = 2 \times 9$, $\theta = 45^\circ$, $n_D = 2.4$), KRS-5 ($N = 2 \times 10$, $\theta = 45^\circ$, $n_D = 2.1$) и флюорита ($N = 2 \times 6$, $\theta = 45^\circ$, $n_D = 1.6$) [13, 20], которые сушили на воздухе при комнатной температуре.

Согласно данным ИК-спектроскопии [21], число двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в образце ПЭНД с $M_w = (2.1 \pm 0.15) \times 10^5$ [19] составляет суммарно 0.92 связи на 10^3 атомов углерода, из них содержание виниловых двойных связей равно 93%, винилиденовых – 3% и *транс*-винилиденовых – 4% [21]. В спектрах показателя поглощения $\kappa(v)$ ПЭ в покрытиях на монокристалле KRS-5, полученных из расплава полимера при 493 К, интенсивности

полос 1710, 1742 и 1730 см $^{-1}$ валентных колебаний карбоксильных, альдегидных и кетонных групп [10] соответственно равны 8×10^{-3} и 1.6×10^{-3} в расчете для $N = 1$. Эти значения не превышают соответствующих величин $\kappa(v)$ для массивного образца ПЭ.

Изучали полимерные покрытия на монокристаллах, полученные из растворов ПЭ, с последующей термической обработкой образцов при 448–503 К (табл. 1–3). Первую группу покрытий ПЭ на монокристаллах германия и KRS-5 из 0.2–5.0%-ного раствора (табл. 3), оплавляли при температуре 503 К в течение 5 мин и охлаждали на воздухе. Покрытия ПЭ на монокристаллах германия, сформированные из 0.5%-ного раствора полимера, оплавляли при 448 и 473 К в течение 5–120 мин. Скорости нагревания и охлаждения первой, а также второй и третьей групп образцов покрытий, предназначенных для изучения влияния на спектральные параметры продолжительности термической обработки ПЭ при 448 и 473 К соответственно, составляли 40 и 20 град/мин.

Поляризованные ИК-спектры МНПВО полиэтилена на поверхности монокристаллов регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 2740–3100 см $^{-1}$ с помощью четырехзеркальной приставки МНПВО-1 [13] при комнатной температуре. Скорость сканирования составляла $<10 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, постоянная времени – 3 с. В качестве поляризатора использовали рефлику РПИ-4

Таблица 2. Показатели преломления n_p и n_s , мнимые части α'_s и α'_p (10^{-25} см^3) средней комплексной поляризуемости, анизотропия поляризуемости $\alpha'_s - \alpha'_p$, а также дихроичное отношение $D(\alpha')$ и ориентационный параметр Σ , рассчитанные для полос валентных колебаний v_s (1) и v_{as} (2) метиленовых групп ПЭ; покрытия на монокристаллах из 5%-ного раствора

Кристалл	n_p	n_s	α'_p		α'_s		$\alpha'_s - \alpha'_p$		$D_{s,p}(\alpha')$		Σ
	v_{as}		v_s	v_{as}	v_s	v_{as}	v_s	v_{as}	v_s	v_{as}	v_{as}
CaF ₂	1.52	1.52	1.19	1.20	1.20	1.21	0.01	0.01	1.01	1.01	0.00 (0.05)
KRS-5	1.57	1.75	1.45	1.41	1.82	2.62	0.37	1.21	1.26	1.86	0.29 (0.18)
ZnSe	1.74	2.21	1.56	1.50	2.06	3.18	0.50	1.68	1.32	2.12	0.36 (0.37)
Ge	2.05	2.83	1.77	1.79	3.15	4.36	1.38	2.57	1.78	2.44	0.44 (0.28)

Примечание. В скобках приведены значения Σ , рассчитанные из спектров $\kappa(v)$.

Таблица 3. Показатели преломления n , поляризуемость α' и ориентационные параметры $D_{s,p}$ и Σ , рассчитанные из ИК-спектров ПЭ на монокристаллах для полос валентных колебаний v_{as} ; покрытия, полученные из раствора ПЭ и оплавленные при 503 К в течение 5 мин

Кристалл	$c, \%$	n_s	n_p	α'_s	α'_p	α'	$\alpha'_s - \alpha'_p$	$D_{s,p}$		Σ	
				$\times 10^{-25}, \text{ см}^3$				a	b	a	b
KRS-5	0.2	1.65	1.53	1.54	1.20	1.31	0.34	1.3	2.3	0.11	0.33
	0.5	1.76	1.51	1.84	1.12	1.36	0.72	1.6	1.9	0.23	0.27
	1.0	1.72	1.60	1.66	1.32	1.43	0.34	1.3	1.3	0.10	0.25
	4.0	1.74	1.65	1.67	1.42	1.50	0.25	1.2	1.3	0.07	0.11
Ge	0.5	2.92	1.95	4.18	1.56	2.43	2.62	2.7	2.8	0.50	0.52
	0.75	2.89	2.02	3.99	1.67	2.44	2.32	2.4	2.4	0.45	0.45
	2.0	2.92	1.92	4.23	1.51	2.42	2.72	2.8	1.8	0.52	0.37
	3.0	3.02	1.99	4.34	1.58	2.50	2.76	2.7	1.8	0.51	0.36
	4.0	3.01	1.91	4.47	1.47	2.47	3.00	3.0	2.1	0.56	0.44
	5.0	3.47	2.11	5.13	1.60	2.78	3.53	3.2	1.8	0.59	0.39

Примечание. Параметры $D_{s,p}$ и Σ рассчитаны из спектров $\alpha'(v)$ (a) и $\kappa(v)$ (b).

(1800 штрихов/мм) [13], расположенную после светителя спектрофотометра. Спектрофотометрические данные в координатах коэффициент отражения $R_j(\%) - v_j$ (рис. 1, 2), где j – число точек ($j = 80–100$, шаг спектра $\Delta v = 2.5 \text{ см}^{-1}$), обрабатывали с применением процедур Френеля и Крамерса–Кронига с помощью программы [14]. Спектры показателей поглощения $\kappa(v)$ и преломления $n(v)$ ПЭ на поверхности монокристаллов в *s*- и *p*-поляри-

зациях падающего света рассчитывали при значениях κ и n в привязочных точках 2778 и 3040 см^{-1} , которые заимствованы из работ [6, 10] (рис. 3, 4).

Выделение индивидуальных компонент v_s и v_{as} в спектрах $\kappa(v)$ ПЭ в области $2740–3040 \text{ см}^{-1}$, а также расчет интенсивностей κ^0 , интегральных интенсивностей $A(\kappa)$ и полуширины $\Delta v(1/2)$ полос валентных колебаний $v(\text{CH})$ метиленовых и метильных групп ПЭ проводили с помощью программы [22] (табл. 1). Форму контура полос v_s и v_{as}

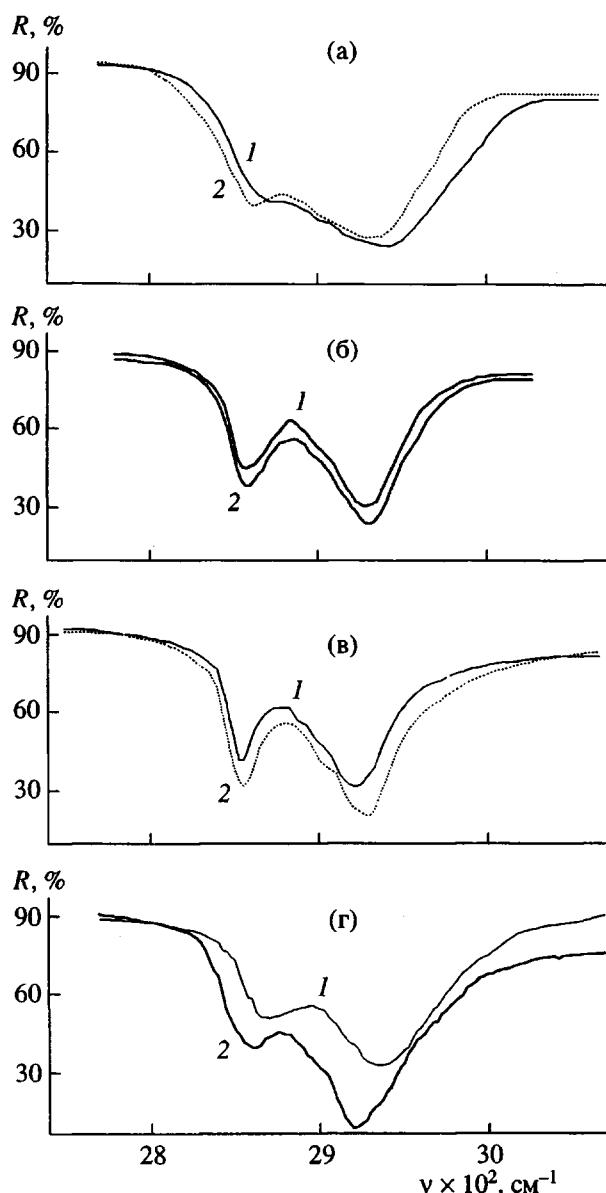


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения $R(v)$ ПЭ в области валентных колебаний $v(\text{CH})$ метиленовых и метильных групп 2740–3100 cm^{-1} на поверхности монокристаллов флюорита ($N = 6$, $\theta = 45^\circ$) (а), стекол KRS-5 ($N = 20$, $\theta = 45^\circ$) (б), селенида цинка ($N = 18$, $\theta = 45^\circ$) (в) и германия ($N = 28$, $\theta = 45^\circ$) (г) в p - (1) и s -поляризациях (2) падающего света. Покрытия, полученные из раствора полимера, $c = 0.5\%$, $T = 298 \text{ K}$.

аппроксимировали суперпозицией функций Гаусса и Лоренца, вклад последней равен ~ 0.8 (рис. 3). Интенсивность полос 2884 и 2960 cm^{-1} , отнесенных к колебаниям $v(\text{CH})$ метильных групп [8], приблизительно на 1 порядок ниже интенсивности полосы v_{as} метиленовых групп ПЭ.

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ $\alpha'(v)$ И ПАРАМЕТРОВ ОРИЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Из интегральных интенсивностей $A(\kappa)$ полос v_s и v_{as} рассчитывали дихроичные отношения $D_{s,p} = A_s/A_p$ [12], а также ориентационный параметр Σ по выражению [15, 16]

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

в котором сомножитель g учитывает эффекты поля световой волны [5, 6] и равен в первом приближении [15] отношению показателей преломления n_s/n_p , соответствующих максимумам интенсивности полос v_s и v_{as} в спектрах $\kappa_s(v)$ и $\kappa_p(v)$ (табл. 1, 2). Спектры показателей поглощения $\kappa(v)$ и преломления $n(v)$ ПЭ получены из анизотропных компонент κ_s и κ_p , а также n_s и n_p по формулам [17]

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

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

Эффективную глубину $d_{\text{эфф}}$ граничного слоя рассчитывали для показателя поглощения κ полосы асимметричных валентных колебаний v_{as} ПЭ при $N = 1$ по соотношению [14]

$$d_{\text{эфф}} = (\ln R_0/R)/4\pi\nu\kappa \quad (4)$$

Значения $d_{\text{эфф}}$ уменьшаются с ростом показателя преломления n_D монокристаллов от 0.25 (германний) до 0.56 мкм (флюорит) (табл. 1).

Из дисперсий показателей преломления $n_s(v)$ и $n_p(v)$ (рис. 4) в приближении Лоренца–Лоренца [17] рассчитывали спектры мнимых частей $\alpha'_s(v)$ и $\alpha'_p(v)$ средней комплексной поляризуемости $\langle\alpha\rangle$ [15]

$$\alpha'_{s(p)} = 3[(n_{s(p)}^2 - 1)/(n^2 + 2)]/4\pi N_A, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро (рис. 5, табл. 2, 3).

Из спектров $\alpha'(v)$ ПЭ по выражению $D(\alpha') = \alpha'_s/\alpha'_p$ рассчитывали дихроичные отношения, которые по сравнению с дихроичными отношениями $D(\kappa)$, полученными из спектров $\kappa_{s,p}(v)$ (табл. 1), лучше согласуются с моделью ориентации макромолекул на поверхности монокристаллов (табл. 2, 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интенсивности полос $v_s(\text{CH})$ и $v_{as}(\text{CH})$ метиленовых групп в спектрах $\kappa(v)$ ПЭ на поверхности монокристаллов

В первом приближении дипольные моменты переходов $M_z[d^+(\pi)]$ и $M_y[d^+(\pi)]$ [7, 8] валентных колебаний $v_s(\text{CH})$ и $v_{as}(\text{CH})$ метиленовых групп в ИК-спектрах ПЭ ортогональны оси Oz плоской

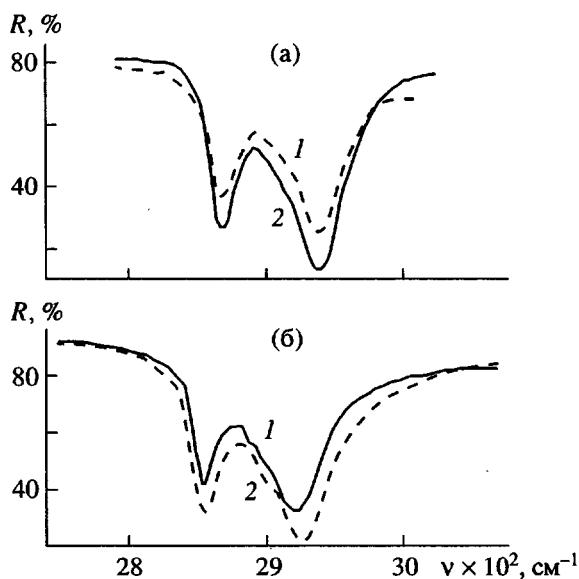


Рис. 2. Спектры коэффициента отражения $R(v)$ ПЭ в области 2740–3100 cm^{-1} на поверхности монокристаллов германия (а) и стекол KRS-5 (б) в p - (1) и s -поляризациях (2) падающего света. Покрытия из раствора ПЭ и оплавленные при 503 К в течение 5 мин, $c = 2$ (а) и 2.5% (б).

вытянутой полиметиленовой цепи, находящейся в *транс*-конфигурации [12] и расположенной вдоль оси OX лабораторной системы координат XYZ (рис. 6). В s -поляризации падающего света вектор напряженности электрического поля E параллелен оси OZ или нормали к поверхности раздела [16]. Например, плоскость {001} грани монокристалла германия [13, 20] совпадает с плоскостью XY системы координат XYZ . Вектор E параллелен плоскости XY и оси OX в p -поляризации падающего света.

Структура мультиплета и интенсивность полос валентных колебаний $v_s(\text{CH})$ и $v_{as}(\text{CH})$ метиленовых групп в ИК- и КР-спектрах аморфно-кристаллического ПЭ обусловлены, как известно [3], резонансным взаимодействием колебаний [7] фермиевского типа [8]. Константа K взаимодействия колебаний v_s и v_{as} , а также частота невозмущенного симметричного колебания v_s^0 зависят от длины цепи и конформации макромолекул [8]. Взаимодействие колебаний v_s и v_{as} симметрии $B_{2u} + B_{3u}$ [12] можно представить как случай простого двойного резонанса [23]

$$A_{as}/A_s = (k + \Delta)/(k - \Delta) \quad (6)$$

$$K = \sqrt{k^2 - \Delta^2}, \quad (7)$$

где $k = v_{as} - v_s$ – наблюданное, а $\Delta = v_{as}^0 - v_s^0$ – истинное расстояние между полосами.

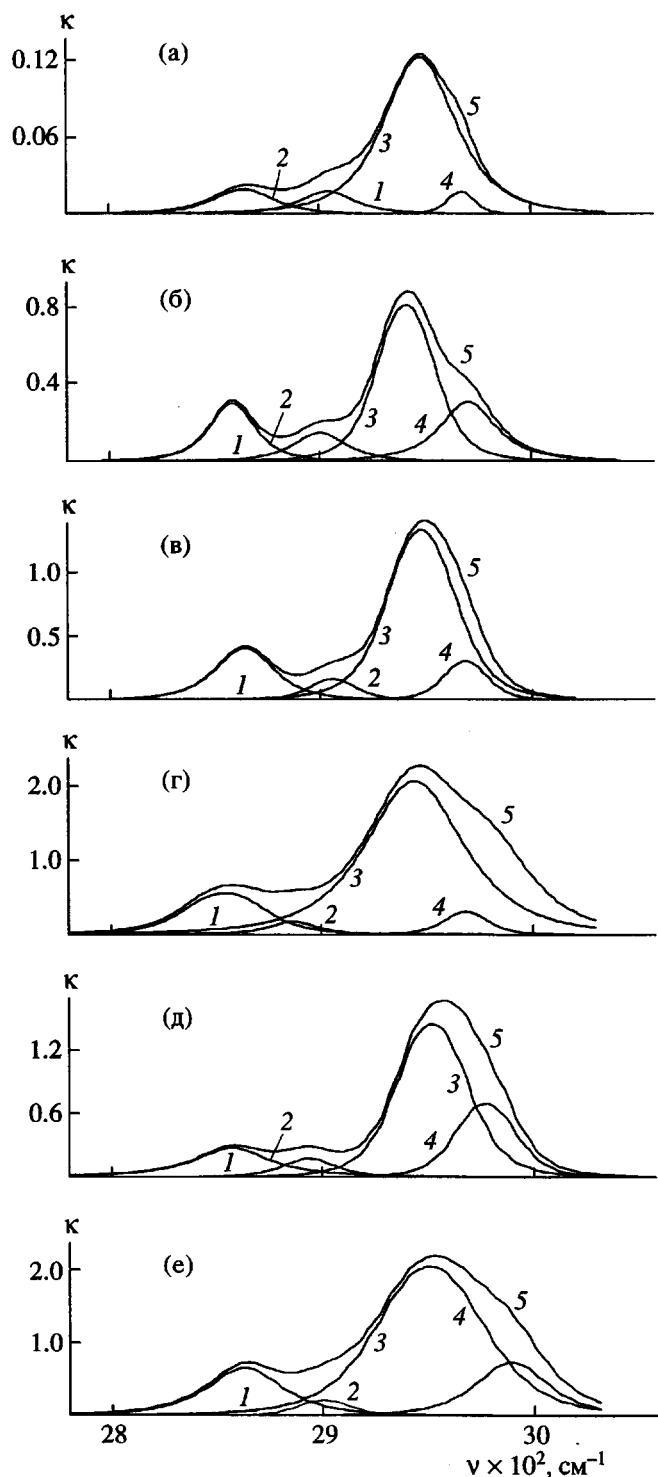


Рис. 3. Спектры показателя поглощения $\kappa_3(v)$ ПЭ на поверхности монокристаллов флюорита (а), стекол KRS-5 (б, д), селенида цинка (в) и германия (г, е) в области 2780–3050 cm^{-1} : а–г – исходные покрытия, полученные из раствора полимера, д–е – оплавленные при 503 К в течение 5 мин. Разложение мультиплета $\kappa_3(v)$ на индивидуальные компоненты 1–4, 5 – суммарная кривая, $c = 0.5$ (а–г) и 2.5% (д) и 2% (е).

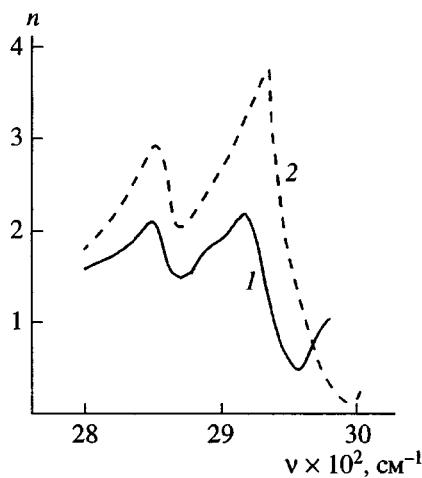


Рис. 4. Спектры показателя преломления $n(v)$ ПЭ на поверхности монокристалла KRS-5 в p - (1) и s -поляризациях (2) падающего света. Покрытие, полученное из раствора полимера и оплавленное при 503 К в течение 5 мин, $c = 2.5\%$.

В ИК-спектрах аморфно-кристаллического образца ПЭ [7] и одиночной полиметиленовой цепи в валентно-оптическом приближении [24] отношение интегральных интенсивностей A_{as}/A_s составляет 2.5. Для *n*-бутана, согласно данным спектроскопии КР [8], $K = 46 \text{ см}^{-1}$, а для полиметиленовой цепи с числом метиленовых групп, равным 29, $K = 72 \text{ см}^{-1}$. Частота невозмущенного колебания ν_s^0 в КР-спектре аморфно-кристаллического образца ПЭ равна 2878 см^{-1} [8].

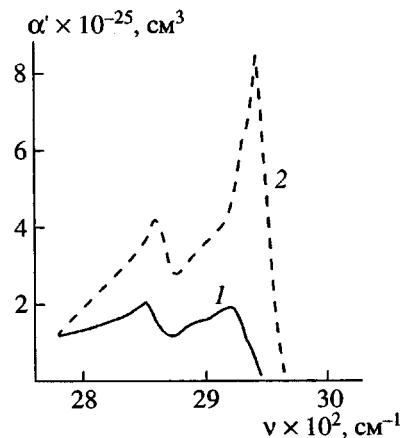


Рис. 5. Спектры мнимой части $\alpha'(v)$ средней комплексной поляризуемости ПЭ на поверхности германия в p - (1) и s -поляризациях (2) падающего света. Покрытие, полученное из раствора ПЭ и оплавленное при 448 К в течение 15 мин, $c = 0.5\%$.

В спектрах $\kappa_p(v)$ ПЭ на поверхности кристаллов для покрытий, полученных из раствора ($c = 0.5\%$), отношение интенсивностей A_{as}/A_s и константа взаимодействия K колебаний зависят от эффективной толщины граничного слоя d_{eff} (табл. 1). Значения K_s увеличиваются от 54 до 73 см^{-1} , а отношение A_{as}/A_s и истинное расщепление Δ_s полос уменьшаются с ростом показателя преломления n_D монокристалла в ряду флюорит–германий или оптической постоянной n_s ПЭ (рис. 7). Наиболее высокие значения оптических постоянных n и κ , а также параметров ориентации $D_{s,p}$ и Σ макромолекул обнаружены в ПЭ-покрытиях на германии ($d_{\text{eff}} = 0.25 \text{ мкм}$) (табл. 2). Полная разориентация макромолекул наблюдается в покрытиях на флюорите ($d_{\text{eff}} = 0.56 \text{ мкм}$).

Макромолекулы в ПЭ-покрытиях на германии, полученных из разбавленных растворов полимеров, обладают высокой ориентацией [6] (рис. 8а), причем адсорбированные клубки деформированы в плоскости XY и средняя длина s участков цепи, контактирующих с поверхностью, близка к куновскому статистическому сегменту или $s = 8$ [18]. Этому состоянию макромолекул на поверхности германия в спектрах $\kappa_p(v)$ ПЭ отвечает $K_s = 73.2 \text{ см}^{-1}$. В p -поляризации $K_p = 51 \text{ см}^{-1}$ или существенно ниже, чем K_s , а расщепление Δ_p полос ν_{as} и ν_s в спектрах $\kappa_p(v)$ ПЭ существенно выше, чем в спектрах $\kappa_s(v)$ (рис. 8б). Из сопоставления значений K_s и K_p , а также анизотропии поляризуемости $\alpha'_s - \alpha'_p$ следует [6], что отношение длины участков макроцепи, контактирующих с поверхностью и входящих в петли, равно 3 : 1.

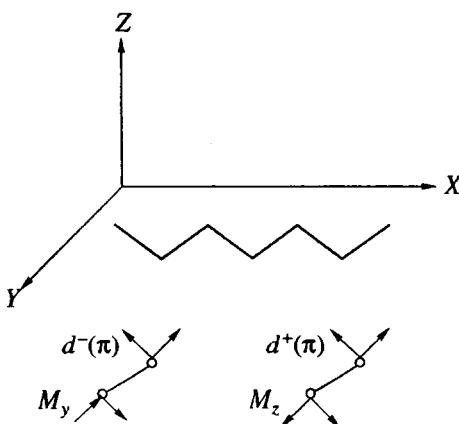


Рис. 6. Направления дипольных моментов переходов M_z и M_y фундаментальных валентных колебаний $d^+(\pi)$ и $d^-(\pi)$ метиленовых групп вытянутой полиметиленовой цепи в лабораторной системе координат XYZ.

Как следует из спектров $\kappa_{s,p}(\nu)$ и $n_{s,p}(\nu)$ ПЭ на поверхности стекол KRS-5 для покрытий, полученных из разбавленных растворов полимера (табл. 1), адсорбированные клубки деформированы и ориентированы в меньшей степени по сравнению с германием (рис. 8). Отношение длины участков макроцепи, контактирующих с поверхностью монокристалла и входящих в петли, судя по значениям $K_s = 69$ и $K_p = 57 \text{ см}^{-1}$, а также $\alpha'_s - \alpha'_p$ (табл. 2), снижается до 2 : 1 [6]. Средняя длина s участка цепи, контактирующего с поверхностью кристалла, не превышает трех.

Концентрационные зависимости параметра ориентации Σ , константы K взаимодействия колебаний и расщепления Δ полос v_{as} и v_s , рассчитанные из спектров $\kappa(\nu)$ ПЭ на поверхности монокристаллов германия и стеклах KRS-5, имеют немонотонный вид (рис. 8). В покрытиях ПЭ на германии эти параметры минимальны при $c = 3\text{--}4\%$, причем значения K и Δ сближаются в p - и s -поляризациях. В ПЭ-покрытиях на стеклах KRS-5 аналогичные изменения наблюдаются при $c = 1\%$ ($K_s = 64$ и $K_p = 63 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_s = 45$ и $\Delta_p = 40 \text{ см}^{-1}$), что также обусловлено снижением параметра ориентации Σ и выравниванием длин участков цепи, контактирующих с поверхностью кристалла и входящих в петли (рис. 8а).

В граничных слоях длина участка макроцепи в транс-конфигурации в плоскости XY возрастает с увеличением концентрации ПЭ ($c = 0.2\text{--}5\%$), так как отношение A_{as}/A_s (в p -поляризации) падает от 7.3 до 3.1 для германия и от 5 до 3 для стекол KRS-5.

Термообработка покрытий ПЭ на поверхности монокристаллов

В результате термической обработки исходных образцов при температуре 503 К в течение 5 мин в спектрах $\kappa(\nu)$ покрытий ПЭ на германии и стеклах KRS-5 наблюдается дополнительное выравнивание интенсивностей полос v_{as} и v_s и рост ориентации макромолекул в граничном слое (табл. 3). Для покрытий на германии анизотропия $\alpha'_s - \alpha'_p$ макромолекул в граничном слое существенно увеличивается с повышением концентрации c полимера, а показатели преломления n_s и n_p , рассчитанные для полосы v_{as} , изменяются незначительно. Для покрытий как на германии, так и на стеклах KRS-5 отношение интегральных интенсивностей A_{as}/A_s в спектрах $\kappa(\nu)$ ПЭ уменьшается в пределах от 4.6 до 3.4 с ростом концентрации c полимера, а также поляризуемости α' макромолекул (рис. 9, 10), приближаясь к значению $A_{as}/A_s = 2.5$, характерному для массивного аморфно-кристаллического образца ПЭ [7].

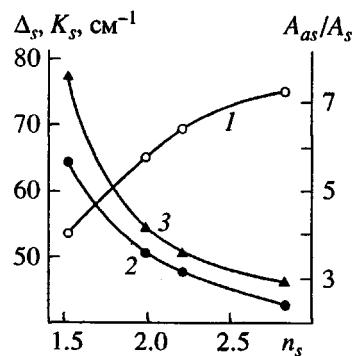


Рис. 7. Константа взаимодействия K_s колебаний (1), истинное расщепление Δ_s (2) и отношение A_{as}/A_s (3) интегральных интенсивностей полос v_{as} и v_s как функции показателя преломления n_s ПЭ-покрытий, полученных из 0.5%-ного раствора на поверхности монокристаллов CaF_2 , KRS-5, ZnSe и Ge.

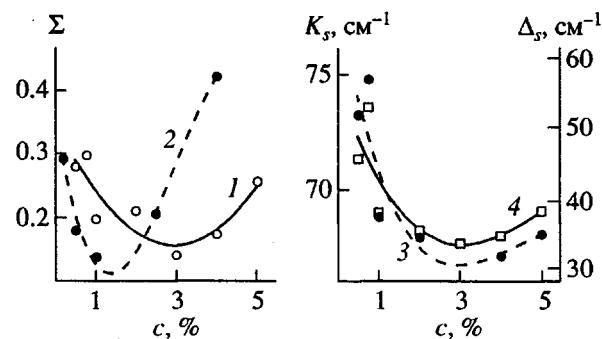


Рис. 8. Зависимости параметра ориентации Σ (1, 2), константы взаимодействия K_s колебаний (3), истинного расщепления Δ_s (4) полос v_{as} и v_s от концентрации c ПЭ для покрытий на монокристаллах германия (1, 3, 4) и KRS-5 (2), полученных из раствора полимера.

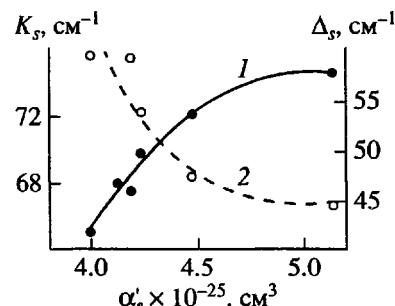


Рис. 9. Константа взаимодействия K_s колебаний (1), истинное расщепление Δ_s (2) полос v_{as} и v_s как функции мнимой части средней комплексной поляризуемости α'_s . ПЭ-покрытия на германии, полученные из раствора полимера и оплавленные при 503 К в течение 5 мин.

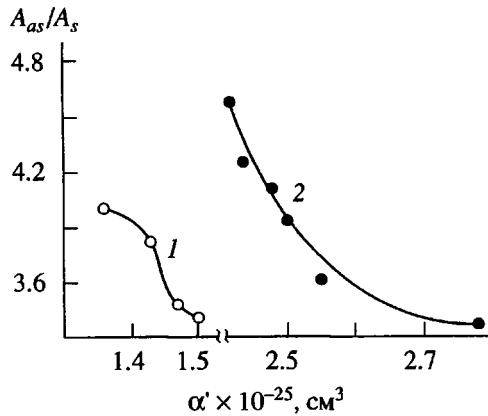


Рис. 10. Отношение A_{as}/A_s интегральных интенсивностей полос v_{as} и v_s как функция мнимой части α' средней комплексной поляризуемости; ПЭ-покрытия на монокристаллах KRS-5 (1) и германия (2), полученные из раствора и оплавленные при 503 К в течение 5 мин, $c = 0.5\text{--}5.0\%$.

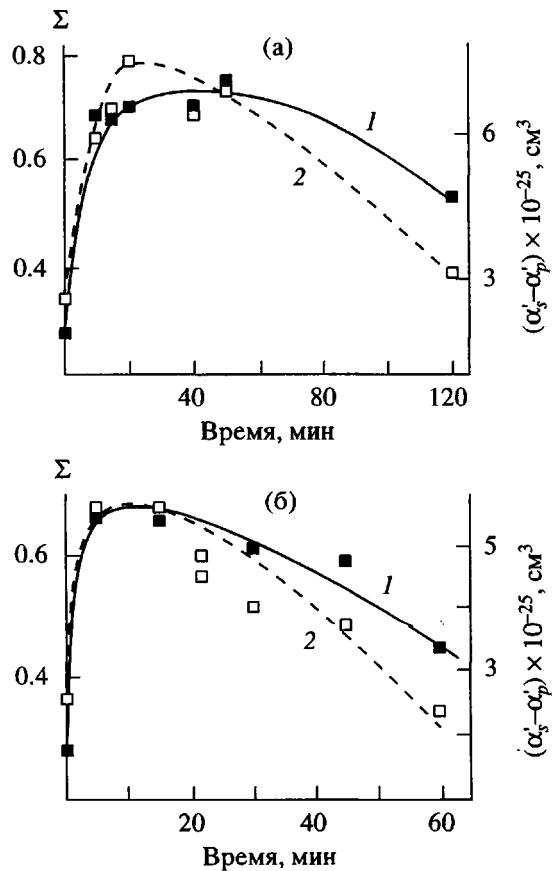


Рис. 11. Зависимости параметра ориентации Σ (1) и анизотропии поляризуемости $\alpha'_s - \alpha'_p$ макромолекул (2) на поверхности монокристалла германия от продолжительности термообработки покрытий при 448 (а) и 473 К (б), полученных из раствора ПЭ, $c = 0.5\%$.

Для ПЭ-покрытий на германии показатель преломления n_p (константа взаимодействия K_p) существенно меньше, чем n_s (K_s) (табл. 3). Например, $n_p = 1.92$ и $n_s = 2.92$, а $K_p = 56$ и $K_s \approx 70 \text{ см}^{-1}$ ($c = 2\%$). Значения K_s увеличиваются с ростом n_s и α'_s , причем изменяются противоположным образом по сравнению с расщеплением Δ_s полос v_{as} и v_s (рис. 9). С повышением концентрации полимера анизотропия поляризуемости $\alpha'_s - \alpha'_p$ макромолекул увеличивается, а параметр ориентации Σ остается неизменно высоким (табл. 3).

Параметр ориентации Σ и анизотропия поляризуемости $\alpha'_s - \alpha'_p$ макромолекул на стеклах KRS-5 остаются относительно низкими и после термообработки покрытий (рис. 8, табл. 3). Для покрытий на стеклах KRS-5 анизотропия величин n и K незначительна ($c = 1\text{--}4\%$). С ростом концентрации полимера отношение интегральных интенсивностей A_{as}/A_s приближается к величине, характерной для массивного образца аморфно-кристаллического ПЭ [7] и соответственно увеличивается длина участка макроцепи в *транс*-конфигурации на поверхности монокристаллов (рис. 10).

При изучении режимов термической обработки исходных покрытий ПЭ, полученных из разбавленного раствора полимера ($c = 0.5\%$) на поверхности монокристаллов германия, обнаружено, что кинетические зависимости параметров ориентации Σ и анизотропии поляризуемости $\alpha'_s - \alpha'_p$ макромолекул имеют максимум (рис. 11). Например, после термической обработки образцов при 448 К эти параметры достигают максимальных значений, равных соответственно $\Sigma = 0.7$ и $(\alpha'_s - \alpha'_p) = 7.5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ для продолжительности оплавления 20 мин (рис. 11а). Значению анизотропии поляризуемости отвечает длина участка макроцепи, контактирующего с поверхностью кристалла, равная $s = 15$ [6].

Для 473 К параметры Σ и $\alpha'_s - \alpha'_p$ макромолекул максимальны при продолжительности оплавления покрытий 10 ± 5 мин (рис. 11б). Они принимают значения, равные $\Sigma = 0.66$ и $\alpha'_s - \alpha'_p = 5.6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, причем длина участка макроцепи, контактирующего с поверхностью, отвечает $s = 12$. При продолжительности термообработки покрытий, превышающей приведенные значения продолжительности оплавления, параметры ориентации и анизотропии макромолекул снижаются из-за окислительной термодеструкции ПЭ [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, расщепление Δ и отношение интенсивностей полос v_s и v_{as} в спектрах $\kappa(v)$ граничных слоев ПЭ предопределяются константой K взаимодействия колебаний $v(\text{CH})$, зависящей от длины участка *транс*-цепи на поверхности монокристалла. Длина такого участка макроцепи изменяется немонотонным образом с повышением концентрации ПЭ, причем возрастает для покрытий ПЭ на германии и KRS-5, полученных как из раствора, так и из расплава полимера.

Термическая обработка покрытий ПЭ на германии при 473 и 448 К приводит к близким значениям параметров ориентации, анизотропии поляризуемости макромолекул и соответственно длины участков макроцепи в плоской *транс*-конфигурации для продолжительности процесса 10 и 20 мин. Весьма существенно, что установленные в работе температурные и временные условия термообработки покрытий ПЭ на монокристаллах германия, отвечающие максимальным значениям параметров ориентации макромолекул, практически совпадают с технологическими режимами формирования покрытий на стали из расплава ПЭ [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров / Пер. с англ. под ред. Френкеля С.Я. М.; Л.: Химия, 1966.
2. Prett W., Frank W.F.X. // Colloid and Polym. Sci. 1979. V. 257. № 9. P. 920.
3. Харт В., Кёниг Дж. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Кёнига Дж. Пер. с англ. под ред. Платэ Н.А. М.: Мир, 1982. С. 109.
4. Арьев А.М. // Пласт. массы. 1992. № 3. С. 19.
5. Красовский А.Н., Харлампиев А.А., Поляков Д.Н. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 3. С. 455.
6. Харлампиев А.А., Красовский А.Н., Поляков Д.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1518.
7. Пейнтер П., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам / Пер. с англ. под ред. Олейника Э.Ф., Ениколопова Н.С. М.: Мир, 1986. С. 284.
8. Snyder R.S., Scherer J.R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 8. P. 3221.
9. Хэмити К., Кэнъити О., Ясудзи И., Хисатоси У., Тосихито К. Пат. 54-33919 Япония // Б. И. 1980. № 10. С. 305.
10. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984.
11. Strobl G., Ewen B., Fischer E.W., Piesczek W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 5257.
12. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Пер. с англ. под ред. Блюменфельда Л.А. М.: Мир, 1966.
13. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ. Бернштейна В.А., Золотарева В.М. М.: Мир, 1970.
14. Сайдов Г.В., Бернштейн Е.В., Спевак Н.В., Юдович М.Е. Жидкостная спектроскопия внутреннего отражения и ее некоторые приложения. Л.: ВИНИТИ, 1980. № 1721.
15. Сайдов Г.В. // Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий / Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.: ЛГУ, 1986. Вып. 4. С. 5.
16. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидкких кристаллов. М.: Наука, 1978.
17. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984.
18. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
19. Машуков Р.И., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Сердюк В.Д. // Пласт. массы. 1991. № 3. С. 24.
20. Справочник технолога-оптика / Под ред. Кузнецова С.М., Окатова М.А. Л.: Машиностроение, 1983. С. 34.
21. Старостина И.А. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Казань: КГТУ, 1996.
22. Поляков Д.Н., Красовский А.Н., Мнацаканов С.С. Способ определения содержания связанной уксусной кислоты и распределения первичных и вторичных гидроксильных групп в неполностью замещенных триацетатах целлюлозы. СПб.: Санкт-Петербургский ин-т кино и телевидения, 1994.
23. Коломийцева Т.Д., Щепкин Д.Н. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. № 5. С. 995.
24. Gussoni M., Abbate S., Mazetti G., Zerbi G. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 1519.

**Studying the Structure of Polyethylene
on the Surface of Optical Single Crystals
by Multiple Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy**

A. N. Krasovskii and A. A. Kharlampiev

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

Abstract—Spectra of optical constants $n(\nu)$ and $\kappa(\nu)$ of polyethylene in the region of symmetric $\nu_s(CH)$ and antisymmetric $\nu_{as}(CH)$ stretching vibrations of methylene groups ($2740\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) in boundary layers at the surface of single crystals of germanium, zinc selenide, KRS-5 glasses, and fluorite were studied for coatings obtained from a solution or a melt of the polymer. From the multiple attenuated total reflection IR spectra of coatings obtained from 0.2–5.0% solutions and fused at 448, 473, and 503 K, the spectra of the imaginary part of the average complex polarizability, the anisotropy of polarizability, and the orientation parameters of macromolecules were calculated. It was shown that the ratio of integral intensities A_{as}/A_s , the real splitting $\Delta = \nu_{as}^0 - \nu_s^0$, and the interaction constant K of vibrations depend on the length of the macromolecular chain section having the *trans*-configuration. The length of this section and the orientation parameters of macromolecules vary in a nonmonotonic way with increasing concentration of polyethylene for coatings on both germanium and KSR-5 glasses. The thermal treatment conditions that correspond to the maximum values of anisotropy and orientation parameters of macromolecules were determined.