

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ОБЛАСТИ 700—750 см⁻¹

С. С. Гусев и В. И. Головачев

Обоснована возможность определения показателей преломления и поглощения для твердой фазы по методу нарушенного полного внутреннего отражения на примере пленок полиэтилентерефталата. Исследована чувствительность оптических и спектроскопических свойств к условиям формирования полимера. Показано, что технические пленки анизотропны и степень анизотропии оптических свойств изменяется в процессе двухосной вытяжки. Анализом дисперсионных характеристик установлено наличие двух полос поглощения полиэтилентерефталата в интервале 700—750 см⁻¹.

Показатели преломления и поглощения конденсированной фазы в инфракрасной области, являясь носителями информации о природе универсальных взаимодействий [1, 2], могут стать источником данных о характере изменений морфологии и надмолекулярной организации. Наиболее удобным для дисперсионного анализа является метод спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), который позволяет непосредственно и с высокой точностью рассчитывать оптические постоянные. В литературе описан ряд их определений в областях одиночных полос поглощения некоторых жидкостей, когда наиболее просто обеспечивается оптический контакт между исходной средой и рабочей поверхностью элемента НПВО. Для твердой фазы такой контакт невозможен, хотя и имеются указания [3], что количественная обработка спектров НПВО может проводиться и при физическом контакте. Важность проблемы определения $n(\nu)$ и $\kappa(\nu)$ для твердой фазы и предопределила проведение данной работы, в которой выясняются практические возможности получения из спектров НПВО оптических постоянных полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и использования их при изучении структурной изменчивости пленок ПЭТФ при разных условиях их формирования. При этом рассматривается частный случай: влияние на характер изменения оптических постоянных двухосной вытяжки, приводящей по технологическому циклу к изменениям толщин пленок. Измерения и исследования проводились в интервале 700—750 см⁻¹. В спектре ПЭТФ в этой области имеется полоса с предпочтительным отнесением ее к поглощению бензольного кольца (δ_{CH}) [4], хотя существует мнение [5] и о поглощении в данной области фрагмента $\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O—} \end{array}$ (δ_{CO_2}). Не исключается и наложение, однако обна-

ружить разделение частот не удалось даже при высоком разрешении; в последнем случае наблюдается асимметрия контура за счет больших интенсивностей со стороны высоких частот. По данным абсорбции, полоса дихроична, но ее интенсивность слабо зависит от структурных превращений ПЭТФ.

Для расчета n и κ по уравнениям Френеля с помощью ЭВМ были использованы коэффициенты отражения (R_1), измеренные в перпендикулярно поляризованном свете при двух углах падения θ_1 и θ_2 по методике и про-

грамме, рекомендованным в [6] для изотропных сред. Поскольку вытяжка предполагала возрастание анизотропии полимера, необходимо было дать оценку влияния степени этой анизотропии на различия оптических характеристик по двум направлениям вытяжки. Поэтому запись спектров НПВО и соответственно расчет n и χ производились дважды для одного и того же образца: в первом случае (I) направление электрического вектора поляризованного излучения совпадало с направлением протяжки пленочной ленты, во втором (II) — ортогонально этому направлению в плоскости пленки. Для обеспечения измерений использовались: германиевый поляризатор отражения ($P \sim 99\%$), приставка НПВО с полуцилиндром из KRS-5 [7] и спектрофотометр UR-20. Значения R_1 представлялись в цифровом виде с помощью автоматизированной системы [8] с интервалом через 0.25 см^{-1} при углах $\theta_1 = 48^\circ$ и $\theta_2 = 54^\circ$, выставляемых с точностью $6'$.

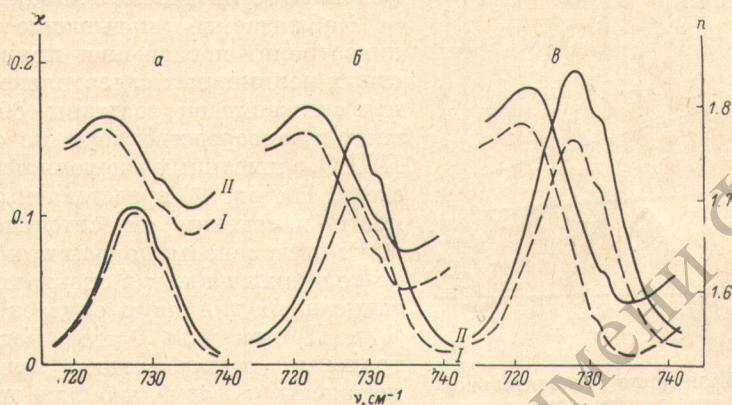


Рис. 1. Оптические постоянные пленок ПЭТФ.

a — толщина пленки 300 мкм, b — 100 мкм, c — 50 мкм; I — вектор E излучения параллелен, II — перпендикулярен направлению протяжки пленки.

При этом по искажениям контура и оптической плотности в зависимости от угла падения (характер S -кривых [3]) было установлено, что для полосы 727 см^{-1} угол 48° превышает критический. Наилучший контакт между полуцилиндром и пленками обеспечивался нагрузкой прижима порядка 10^6 Н/м^2 . Величина коэффициента отражения при таких давлениях практически не изменялась даже при введении иммерсии в область контакта. К тому же в выбранном интервале частот величины дефектов поверхностей пленок значительно ниже длины волны и рассчитанной глубины проникновения излучения в среду. Несовершенства контакта, достигаемого описанным способом, несколько завышают измеренные R_1 и приводят к незначительным систематическим ошибкам. Так, по нашим оценкам, возможное увеличение R_1 в максимуме на 5% приведет к занижению n на 2% и χ на 1%.

На рис. 1 приведены спектры $n(\nu)$ и $\chi(\nu)$ пленок ПЭТФ в области 700 — 740 см^{-1} . Согласно этим данным, в указанном интервале имеются по крайней мере две полосы, максимумы которых отстоят друг от друга на 4 — 5 см^{-1} . Анализ хода дисперсионных кривых показывает, что разность между наибольшим и наименьшим значениями показателя преломления, а также наклон линейных участков увеличивается по мере роста показателя поглощения основного пика при 727 см^{-1} . Форма контура дисперсионных кривых в области 730 — 740 см^{-1} , где лежит вторая полоса, при этом практически не изменяется. Поэтому основной вклад в наблюдаемые изменения значений n и χ пленок ПЭТФ от толщины вносит, по-видимому, полоса 727 см^{-1} . Так как толщина пленки технологически определяется степенью ее вытяжки, в процессе которой полимер изменяет свою надмолекулярную организацию, то только этим обусловлены причины изменения n и χ . Их разными значениями по направлениям I и II для одной

и той же пленки однозначно устанавливается анизотропия оптических и спектроскопических характеристик. Увеличение Δl и Δx по этим же направлениям при переходе к тонким пленкам свидетельствует о росте степени этой анизотропии. Считая, что интенсивность поглощения ПЭТФ при 727 см^{-1} чувствительна к ориентации, можно было бы говорить о преимущественно одноосной ориентации тонких пленок и этим объяснить анизотропию оптических свойств. Однако технологическая вытяжка может приводить к двусосной ориентации, к тому же наблюдается и рост значений x при переходе к тонким пленкам. Тенденция увеличения x имеется и при расчетах его из спектров пропускания тонких пленок ($d \sim 5-20 \text{ мкм}$), причем отклонение максимальных значений от приведенных для самой тонкой пленки не превышает 10%. Очевидно, что только кристаллизация полимера, сопутствующая ориентации, ответственна за изменение его оптических характеристик.

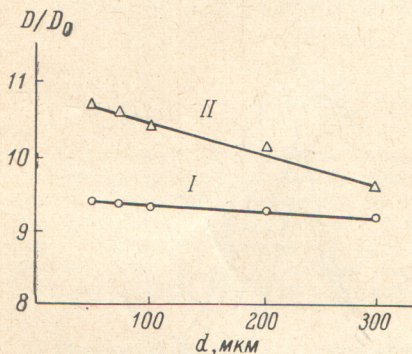


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности поглощения пленок ПЭТФ разной толщины при 727 см^{-1} из спектров НПВО в неполяризованном свете.

$D = \lg(1/R)$ при 727 см^{-1} , $D_0 = \lg(1/R)$ при 1410 см^{-1} ; I — плоскость падения излучения перпендикулярна, II — параллельна направлению вытяжки пленки.

объективно указывалось в [9], так как она не дихроична и интенсивность ее не чувствительна к морфологическим и структурным превращениям. Приведенные данные показывают, что и интенсивность, и анизотропия поглощения при 727 см^{-1} чувствительны к процессам, изменяющим состояния ориентации и кристаллизации ПЭТФ. Учитывая отнесение указанной полосы, очевидным является то, что результирующий вектор моментов перехода деформационных колебаний СН-групп бензолных колец не лежит в плоскости пленки. Такое заключение возможно только на основе данных по НПВО, когда в отличие от метода пропускания обеспечивается наклонное падение излучения на поверхность и на спектральные параметры влияют составляющие моментов переходов, направленные по нормали к поверхности. Поэтому вполне понятными становятся выводы по данным абсорбционных измерений, которыми устанавливалась низкая структурная чувствительность полосы 727 см^{-1} в спектрах ПЭТФ.

Таким образом, функции $n(\nu)$ и $x(\nu)$ для полимера в твердой фазе могут рассчитываться по уравнениям Френеля с использованием коэффициентов отражения по методу НПВО. В случае ПЭТФ на примере изолированной полосы показано, что высокая чувствительность оптических характеристик к условиям формирования полимера может быть использована при исследовании особенностей строения и структуры приповерхностных слоев, поскольку в спектроскопии НПВО глубины проникновения света в среду составляют порядка 0.2λ . Технические пленки ПЭТФ проявляют анизотропию оптических свойств, степень которой повышается в процессе двусосной вытяжки. Дисперсионные характеристики дополняют

спектрально-структурную информацию традиционных методов, как это продемонстрировано установлением двух полос поглощения в интервале 710—740 см⁻¹ в спектрах ПЭТФ.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [2] В. А. Кизель. Отражение света. «Наука», Л., 1973.
- [3] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения (под ред. В. А. Никитина). «Мир», М., 1970.
- [4] С. J. Liang, S. Krimm. J. Chem. Phys., 27, 3271, 1957.
- [5] A. Miyake. Polym. Sci., 38, 479, 1959.
- [6] J. Fahrenfort, W. H. Visser. Spectrochim. Acta, 18, 1103, 1962.
- [7] В. И. Головачев, С. С. Гусев. ПТЭ, 6, 202, 1974.
- [8] С. С. Гусев, В. И. Головачев. ПТЭ, 5, 156, 1974.
- [9] В. М. Золотарев. Опт. и спектр., 37, 522, 1974.

Поступило в Редакцию 9 апреля 1975 г.
