

УДК [535.32 + 535.34] : 535.39

*И.В. ИВАШКЕВИЧ, Н.И. СТАСЬКОВ*

# **ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ В ВЫТЯНУТЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЛЕНКАХ ПЭТФ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ НРВО**

**Введение.** Исследование структуры аморфно-кристаллических полимерных пленок представляет интерес, как в научном, так и прикладном аспектах [1]. Наиболее распространенными методами изучения этих полимеров являются методы ИК-спектроскопии [2].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании молекулярной ориентации в вытянутых промышленных пленках полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с помощью спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Данный метод был выбран как более эффективный для исследования анизотропных сильнопоглощающих объектов [3]. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) выбрать модель отражающей системы при исследовании пленок по методу НПВО;
- 2) решить прямую задачу спектроскопии НПВО – получить выражения для Френелевских коэффициентов отражения;
- 3) решить обратную задачу спектроскопии НПВО – по измеренным коэффициентам НПВО рассчитать оптические функции  $n(\nu)$ ,  $\alpha(\nu)$ ;
- 4) вычислить величину дихроизма и исследовать ориентацию макроцепей в пленках ПЭТФ.

**Выбор модели.** Спектральному исследованию подвергались промышленные пленки ПЭТФ, последовательно вытянутые в двух взаимно перпендикулярных направлениях до толщины  $h = 5-6$  мкм. Ортогональную систему координат  $x, y, z$  привязывали к образцу так, чтобы ось  $x$  была перпендикулярна поверхности пленки, а оси  $y$  и  $z$  лежали в плоскости пленки и совпадали с направлениями вытяжек. Спектры НПВО пленок получали на спектрофотометре UR-20 с приставкой однократного отражения (элемент из KRS-5,  $N_0 = 2,38$ ) и германиевым поляризатором, который обеспечивал перпендикулярно ( $s$ ) или параллельно ( $p$ ) поляризованное излучение. Спектры измерялись через  $2^\circ$  в интервале углов падения от  $38^\circ$  до  $54^\circ$  при частоте излучения от  $708 \text{ см}^{-1}$  до  $746 \text{ см}^{-1}$ . В данной области ИК спектра ПЭТФ находится сложная полоса поглощения, отвечающая за колебание  $\nu_{11}(1u)$  бензольного кольца. Коэффициенты отражения обозначались  $R_{jk}^i$ . Индекс  $i$  указывает тип поляризации излучения ( $s$  или  $p$ ),  $j$  – ось пленки, перпендикулярную плоскости падения,  $k$  – ось пленки, перпендикулярную границам раздела с окружающими средами.

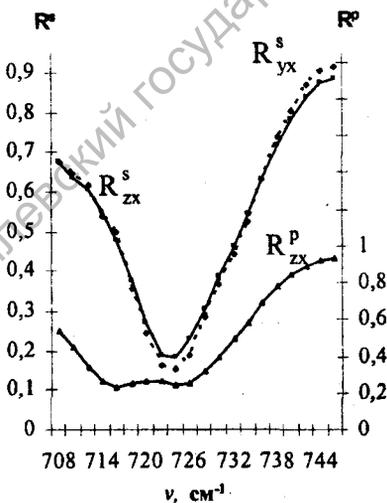


Рис. 1. Экспериментальные спектры коэффициентов  $R_{zx}^s$ ,  $R_{yx}^s$  и  $R_{zx}^p$

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры НПВО  $R_{zx}^s$ ,  $R_{yx}^s$  и  $R_{zx}^p$  при угле падения  $46^\circ$ . Из рисунка видно, что в  $s$ -спектрах полоса поглощения является одиночной. Совпадение кривых  $R_{zx}^s$  и  $R_{yx}^s$ , по-видимому, обуславливается равенством оптических функций:  $n_y(\nu) = n_z(\nu)$  и  $\alpha_y(\nu) = \alpha_z(\nu)$ . В то же время в  $p$ -спектре исследуемая полоса поглощения имеет сложную структуру и, вероятно, состоит из двух полос. Эти изменения формы полосы, по-видимому, связаны с оптической анизотропией. Это же подтверждают неравенства  $(R_{yx}^s)^2 \neq R_{yx}^p$  и  $(R_{zx}^s)^2 \neq R_{zx}^p$  при угле па-

дения  $45^\circ$ . Приведенные данные (рис. 1) показывают, что исследуемая пленка является одноосной с оптической осью, совпадающей с осью  $x$ . В качестве первой модели исследуемой пленки была рассмотрена одноосная пленка с оптической

осью, перпендикулярной границе раздела. В работе [4] было установлено, что моделью, тождественной тонкой пленке ПЭТФ, является модель, состоящая из изотропного контактного слоя ( $N_1^{s,p}, h_1^{s,p}$ ), анизотропной пленки ( $N_x, N_y = N_2, h_2$ ) и изотропной подложки ( $N_3$ ) (рис. 2).

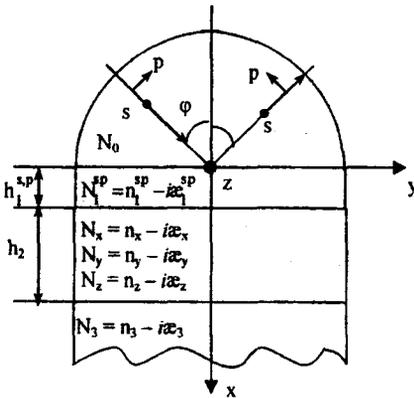


Рис. 2. Модель одноосной пленки с переходным слоем в методе НПВО. Пленка находится на подложке

Необходимость учета контактного слоя объясняется тем, что при физическом контакте двух твердых сред всегда существует некоторый переходный слой, оптические характеристики которого отличаются от характеристик обеих сред. Особенно важен учет контактного слоя в спектроскопии НПВО, вследствие небольшой глубины проникновения излучения в менее плотную среду. Исследование влияния данного слоя на спектры НПВО было проведено в работах [5, 6].

Так как выбранная для исследований пленка имеет толщину меньше длины волны ИК излучения, то влияние на спектры НПВО (особенно р-поляризованное излучение) может оказывать и подложка, на которой находится пленка.

**Прямая задача спектроскопии НПВО.** На основании матрицы отражения слоистой анизотропной структуры [7] были получены выражения для коэффициентов отражения s и р поляризованного излучения выбранной модели (рис. 2).

$$R_{zx}^{s,p} = \frac{\left| r_1^{s,p} + r_{23}^{s,p} e^{-i2\beta_2^{s,p}} \right|^2}{\left| 1 + r_1^{s,p} r_{23}^{s,p} e^{-i2\beta_2^{s,p}} \right|^2}, \text{ где } r_1^{s,p} = \frac{\Gamma_{01}^{s,p} + \Gamma_{12}^{s,p} e^{-i2\beta_1^{s,p}}}{1 + \Gamma_{01}^{s,p} \Gamma_{12}^{s,p} e^{-i2\beta_1^{s,p}}},$$

$$r_{01}^s = \frac{N_0 \cos \varphi - ((N_1^s)^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}{N_0 \cos \varphi + ((N_1^s)^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}, r_{01}^p = \frac{(N_1^p)^2 \cos \varphi - N_0 ((N_1^p)^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}{(N_1^p)^2 \cos \varphi + N_0 ((N_1^p)^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}},$$

$$r_{12}^s = \frac{((N_1^s)^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} - (N_z^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}{((N_1^s)^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} + (N_z^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}},$$

$$r_{12}^p = \frac{N_x N_y ((N_1^p)^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} - (N_1^p)^2 (N_x^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}{N_x N_y ((N_1^p)^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} + (N_1^p)^2 (N_x^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}$$

$$r_{23}^s = \frac{(N_z^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} - (N_3^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}{(N_z^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} + (N_3^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}, r_{23}^p = \frac{N_3^2 (N_x^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} - N_x N_y (N_3^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}{N_3^2 (N_x^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} + N_x N_y (N_3^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}$$

$$\beta_1^{s,p} = 2\pi h_1^{s,p} \frac{\nu}{10000} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2},$$

$$\beta_2^s = 2\pi h_2 \frac{\nu}{10000} (N_z^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2},$$

$$\beta_2^p = 2\pi h_2 \frac{\nu}{10000} \cdot \frac{N_y}{N_x} (N_x^2 - N_0^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}.$$

Выражение для коэффициентов  $R_{zx}^s$  совпадает с выражением для коэффициентов отражения изотропных сред и является функцией 8 переменных  $(n_1^s, \alpha_1^s, h_1^s, n_2, \alpha_2, h_2, n_3, \alpha_3)$ . Выражения для коэффициентов являются функцией 10 переменных  $(n_1^p, \alpha_1^p, h_1^p, n_x, \alpha_x, n_y, \alpha_y, h_2, n_3, \alpha_3)$ . Отсюда следует, что оптимальным вариантом определения характеристик данной системы методом НПВО является расчет параметров  $N_1^s, h_1^s, N_2, h_2, N_3$  по коэффициентам  $R_{zx}^s$ , измеренным при 8 различных углах падения. А затем – определение параметров  $N_1^p, h_1^p, N_x, N_y, h_2, N_3$  по коэффициентам  $R_{zx}^p$ , измеренным при 10 различных углах падения. Оптимальность этого способа объясняется тем, что он не требует изменения укладки пленки относительно плоскости падения, а следовательно, не нарушает контакта между элементом НПВО и пленкой. Используя равенства  $N_y = N_z, N_x = N_z$  или  $N_x = N_y$ , нетрудно перейти к частным случаям, когда пленка тождественна одноосному кристаллу, оптическая ось которого параллельна оси  $x, y$  или  $z$ . В этих случаях коэффициенты  $R_{zx}^p$  достаточно измерить только при восьми углах падения, либо использовать только  $p$ -поляризованное излучение и производить расчеты по десяти коэффициентам  $R_{zx}^p$  или  $R^p$ .

Анализ вышеприведенных выражений показывает, что при  $h_1^{s,p} \rightarrow 0$  выражение для  $r_1^{s,p}$  вырождается в Френелевские коэффициенты  $r_{02}^{s,p}$ , а значит результирующее выражение для  $R_{zx}^{s,p}$  тождественно выражению для коэффициентов отражения модели: анизотропный слой – подложка. При неизвестном  $h_2$  решение обратной задачи может дать параметры не пленки, а контактного слоя. Поэтому для расчета оптических характеристик пленки необходимо задавать  $h_2$

как толщину пленки. Если же  $h_2 \rightarrow \infty$ , то выражение  $R_{zx}^{s,p} \rightarrow |r_1^{s,p}|^2$ , т.е. тождественно выражению для коэффициентов отражения модели: изотропный слой – анизотропная подложка. При одновременном выполнении условий  $h_1^{s,p} \rightarrow 0$  и  $h_2 \rightarrow \infty$  получаем уравнения Френеля для простейшего случая – анизотропная среда.

**Расчет оптических постоянных  $n(\nu), \alpha(\nu)$ .** Точность определения оптических характеристик системы зависит от выбора углов падения, при которых измеряются коэффициенты отражения. Для определения оптимальных углов паде-

ния  $s$  и  $p$ -поляризованного излучения при расчете оптических характеристик ани-

зотропных пленок были исследованы функции  $\frac{\partial R_{zx}^s}{\partial n_z}(\varphi), \frac{\partial R_{zx}^s}{\partial \alpha_z}(\varphi), \frac{\partial R_{zx}^p}{\partial n_x}(\varphi), \frac{\partial R_{zx}^p}{\partial \alpha_x}(\varphi), \frac{\partial R_{zx}^p}{\partial n_y}(\varphi), \frac{\partial R_{zx}^p}{\partial \alpha_y}(\varphi)$  (рис. 3). В результате частичного исследования этих функций было установлено следующее:

1. Для определения параметров  $n_z$  и  $\alpha_z$  по коэффициентам  $R_{zx}^s$  углы падения следует выбирать в области  $\varphi_{0s} \leq \varphi \leq \Delta\varphi$ , где  $\varphi_{0s}$  – критический угол падения  $s$ -поляризованного излучения. Причем, интервал  $\Delta\varphi$  зависит только от величины  $\alpha_z$  (рис. 3а).

2. Для определения параметров  $n_x, \alpha_x, n_y, \alpha_y$  по коэффициентам  $R_{zx}^p$  оптимальная область углов падения находится в интервале  $\varphi_{0p} - \Delta\varphi_1 \leq \varphi \leq \varphi_{0p} + \Delta\varphi_2$ , где  $\varphi_{0p}$  – критический угол падения  $p$ -поляризованного излучения. Ширина интервала  $\Delta\varphi_1$  определяется параметрами  $\alpha_x, \alpha_y$ , а интервала  $\Delta\varphi_2$  – только  $\alpha_x$  (рис. 3б, в).

3. Изменение параметров  $n_y, \alpha_y$  практически не оказывает влияния на поведе-

ние функций  $\frac{\partial R_{zx}^p}{\partial n_x}(\varphi), \frac{\partial R_{zx}^p}{\partial \alpha_x}(\varphi), \frac{\partial R_{zx}^p}{\partial n_y}(\varphi), \frac{\partial R_{zx}^p}{\partial \alpha_y}(\varphi)$ , а также на величину крити-

ческого угла падения  $\varphi_{0p}$ . Это объясняется малым влиянием компоненты  $E_{0y}$  электрического поля неоднородной волны в менее плотной среде (рис. 3г).

4. Для каждого элемента НПВО с показателем преломления  $N_0$  существует предельное значение  $\alpha_c$  такое, что при  $\alpha > \alpha_c$  с использованием данного элемента определение оптических характеристик системы имеет малую точность. Так например, для элемента из германия с  $N_0 = 4,0$   $\alpha_c \approx 0,25$ , а для элемента из KRS-5 ( $N_0 = 2,38$ ) –  $\alpha_c \approx 0,3$ .

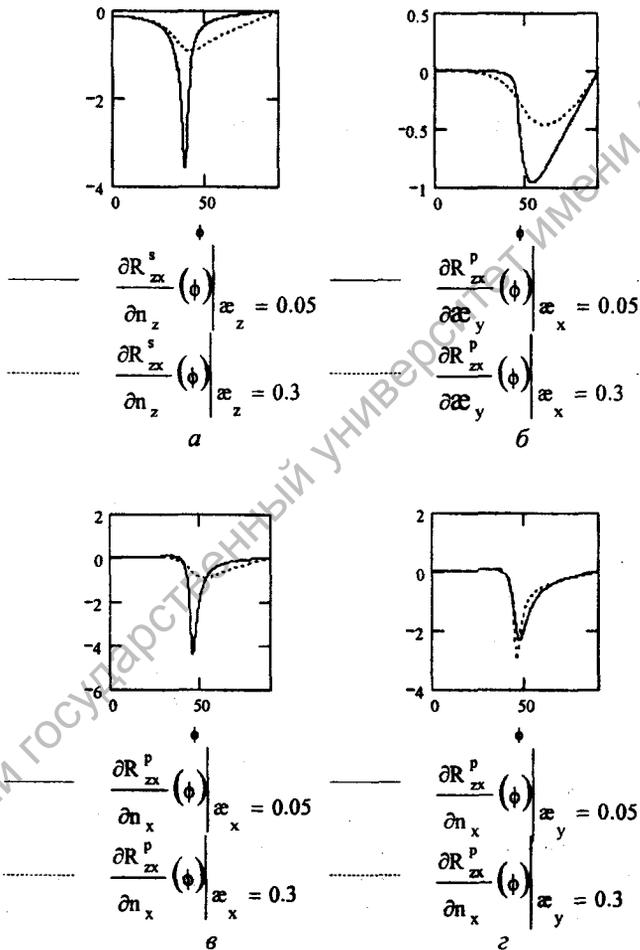


Рис. 3. Угловая зависимость первых производных коэффициентов отражения по показателям преломления и поглощения

Расчет оптических характеристик исследуемой пленки ПЭТФ проводился с использованием обеих компонент поляризованного излучения. То есть численными методами сначала решалась система из 8 уравнений вида  $R_{zxi}^s(\varphi_i, N_1^s, h_1^s, N_{2z}, h_2, N_3)$ ,  $i = \overline{1, 8}$ , а затем – система уравнений

$R_{zcd}^p(\phi_i, N_1^p, h_1^p, N_{2x}, h_2, N_3)$ ,  $i = \overline{1, 8}$  [8]. Углы падения были выбраны в интервале от  $38^\circ$  до  $54^\circ$ , что удовлетворяет их условиям оптимальности.

В табл. 1 приведены данные по расчету оптических характеристик пленки для частоты  $730 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1

Оптические характеристики пленки ПЭТФ для частоты  $730 \text{ см}^{-1}$ 

$n_x$	$\kappa_x$	$n_z$	$\kappa_z$
0,995	0,440	1,693	0,118

**Дихроизм и ориентация.** Обычно дихроичное отношение определяется через оптические плотности полосы поглощения [2]. В работах [9, 10] была определена величина дихроизма для полиэтилена и эпоксидиановых олигомеров как отношение интегральных интенсивностей. Можно определять дихроичное отношение и как отношение показателей поглощения [11].

Большинство полимеров обладает двойным лучепреломлением. Учесть это в определении дихроизма можно, если показатель преломления записать в виде  $N = n - i\kappa = n(1 - ik)$ . Тогда истинным дихроичным отношением следует считать отношение

$$D = \frac{k_x}{k_z}$$

Из данных табл. 1 следует, что величина дихроизма полосы  $\nu = 730 \text{ см}^{-1}$  для пленки ПЭТФ равна  $D = \frac{k_x}{k_z} \approx 6,35$ .

Величина дихроизма зависит от степени ориентации макроцепей в полимерном образце. Однако определить эту степень ориентации по данным дихроизма можно только косвенным путем. Напомним, что по величине дихроизма нельзя однозначно установить вид функции распределения. Обычно задают некоторую модель распределения ориентированных цепей и рассчитывают ожидаемый дихроизм. Затем сравнивают его с величиной, определенной по экспериментальным данным.

Как уже отмечалось выше, исследуемая пленка ПЭТФ была вытянута в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Это привело к тому, что бензольные кольца оказались в плоскости  $zy$ , а момент перехода колебания  $V_{11}(1u)$  располагался преимущественно перпендикулярно поверхности. Поэтому в качестве модели ориентации следует взять простейшую модель, в которой все моменты пере-

хода образуют с осью  $x$  угол  $\gamma$ . Тогда ожидаемый дихроизм [2]:  $D = \frac{1}{2} \text{tg}^2 \Theta$ , где  $\Theta = 90^\circ - \gamma$  – угол между моментом перехода и осью молекулы. Ранее в работе [12] для ПЭТФ уже был определен угол  $\Theta = 75^\circ$ . Отсюда величина предельного дихроизма равна  $D = 6,96$ . Таким образом, полученный результат подтверждает правильность выбора модели.

В техническом процессе исследуемой пленке предшествовали вначале процесс экструзии, затем одноосная вытяжка и конечная стадия – двуосная вытяжка. Поэтому исследуем зависимость величины дихроизма от степени вытяжки пленок

ПЭТФ, вытанутых в одном направлении, оптические характеристики которых были получены в работе [5]. Здесь, скорее всего, реализуется частичная плоскостная ориентация с преимущественным направлением. То есть цепи частично расположены в плоскости пленки, но преимущественно в направлении вытяжки. Для данного случая дихроичное отношение можно выразить функцией угла  $\Theta$  между моментом перехода и осью цепи и параметра ориентации  $S_1$  [2]

$$D_{\frac{1}{2}zy,x} = \frac{\sin^2 \Theta + S_1}{2 \cos^2 \Theta + S_1},$$

где величина дихроизма экспериментально рассчитывается  $D_{\frac{1}{2}zy,x} = \frac{\frac{1}{2}(k_z + k_y)}{2 \frac{k_z}{x}}$ .

При  $\Theta = 75^\circ$  можно определить параметр ориентации  $S_1$ , который служит мерой совершенства ориентации. В таблице 2 приведены значения параметра ориентации  $S_1$  в зависимости от степени вытяжки пленки для полосы поглощения  $730 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 2

Зависимость параметра ориентации  $S_1$  от степени вытяжки пленки  $l$  для полосы поглощения  $730 \text{ см}^{-1}$

$l, \%$	250	300	400
$S_1$	1,71	2,78	-3,06

Увеличение параметра ориентации  $S_1$  вместе со степенью вытяжки говорит о том, что совершенство осевой ориентации в пленке нарушается. Это можно объяснить тем, что с увеличением степени вытяжки оптическая ось пленки меняет свое направление. При четырехкратной вытяжке параметр  $S_1$  отрицателен, т.е. реализуется уже плоскостная ориентация.

**Выводы.** Таким образом, при последовательном вытягивании пленок ПЭТФ сначала в одном направлении, а затем в двух взаимно перпендикулярных осевых ориентациях макроцепей переходит в плоскостную. При этом изменяется направление оптической оси относительно поверхности пленки: при одноосной вытяжке ось лежит в плоскости пленки, а при двуосной – направлена перпендикулярно плоскости пленки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дехант И. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
2. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. – М.: Мир, 1966. – 356 с.
3. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. – М.: Мир, 1970. – 486 с.
4. Ивашкевич И.В., Стаськов Н.И. Применение ИК спектроскопии НПВО для исследования оптических характеристик одноосных пленок // Материалы Харьковской научной ассамблеи, 15-й Международный симпозиум «Тонкие пленки в оптике и электронике». – Харьков, 2003 – С.84-89.
5. Головачев В.И., Гусев С.С., Стаськов Н.И. // ЖПС. – 1983. – Т. 38. – № 3. – С. 465-470.
6. Гусев С.С., Стаськов Н.И., Филиппов В.В. // Оптика и спектроскопия. – 1980. – Т. 49. – № 6. – С. 117-121.

7. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981. – 549 с.
8. Стаськов Н.И., Ивашкевич И.В. // Избранные научные труды ученых МГУ им. А.А. Кулешова. – Могилев: МГУ им. А.А. Кулешова, 2003 – С. 144-152.
9. Красовский Н.А., Харлампиев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. – Т. 40. – № 5. – С. 763-771.
10. Красовский Н.А., Харлампиев А.А., Крашенинников В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. – Т. 39. – № 2. – С. 250-258.
11. Хейнонен И.В. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1998. – Т. 40. – № 9. – С.1526-1531.
12. Стаськов Н.И., Гусев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. – Т. 18. – № 7. – С. 1654-1657.

## SUMMARY

*Some problems of IR ATR spectroscopy for anisotropic films being examined, molecular structures of these films have been investigated. Changes of degree and perfection of benzol rings orientation while transforming one-axial extension of PETF films into biaxial one have been shown, the given process entailing changes of optical axis direction to wards film surface.*