

## **ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ ПОЛИСТИРОЛА В ОБЛАСТИ 1412–1500 см<sup>-1</sup>**

Полистирол (ПС) – распространенный полимер, широко используемый в науке и промышленности. Полимеризация стирола приводит к образованию практически не связанных между собой макроцепей, построенных из звеньев —CH<sub>2</sub>—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—. В изотактическом ПС все бензольные кольца расположены на одной стороне цепи. Пленки из такого полимера слишком хрупкие. Для промышленных целей получают в основном пленки атактического ПС, в макромолекулах которого бензольные кольца расположены случайно. Такие пленки оказываются аморфными и изотропными [1]. Их применяют для изготовления высокочастотной изоляции и в других областях промышленности. Благодаря тому что пленки атактического ПС длительное время сохраняют свою структуру, их используют для калибровки волновых чисел спектрофотометров [2]. Знание их оптических характеристик  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$ , определяющих комплексный показатель преломления  $N(\nu) = n(\nu) - ik(\nu)$ , позволило бы оптимизировать и другие процессы спектрофотометрирования, например, использовать пленки ПС для калибровки интенсивностей полос в спектрах пропускания, отражения и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Цель данной работы заключалась в определении спектров  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  и исследование по ним оптических свойств приповерхностных и объемных слоев промышленных пленок атактического ПС. Известно [3], что спектроскопия НПВО позволяет при определенном угле падения ( $\varphi$ ) излучения исследовать приповерхностные слои полимеров толщиной в несколько микрон. В спектрах же пропускания отражаются их объемные характеристики. Сочетание указанных методик абсорбционного спектрального анализа позволит при наличии разделить эффекты, обусловленные поверхностью и объемом.

В качестве экспериментальных образцов были выбраны промышленные пленки атактического ПС толщиной 21,6 мкм. Исследуемая спектральная область 1412 – 1500 см<sup>-1</sup> характеризуется наличием двух интенсивных полос поглощения при 1452 см<sup>-1</sup> и 1492 см<sup>-1</sup>, которые присутствуют в спектрах как атактического, так и изотактического ПС [4]. Спектральные измерения в *s*- и *p*-поляризованном свете

проводились на спектрофотометре UR-20 с использованием германиевого поляризатора отражения. Спектры НПВО  $R^s$  и  $R^p$  регистрировались с применением приставки однократного отражения (элемент НПВО из KRS-5 с показателем преломления  $n_0 = 2,38$ ), которая обеспечивала угол падения  $s$ - и  $p$ -поляризованного излучения на образец от  $37^\circ$  до  $47^\circ$  с шагом  $0,5^\circ$ . Для получения спектров пропускания  $T^s$  и  $T^p$  при углах падения излучения на пленку, больших  $0^\circ$ , использовался столик Федорова. Схемы получения  $s$ - и  $p$ -спектров пропускания и НПВО пленки ПС показаны на рис. 1.

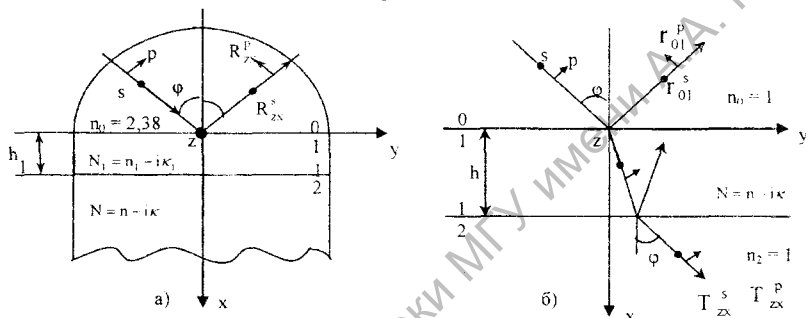


Рис. 1

Схема получения  $s$ - и  $p$ -спектров НПВО (а) и пропускания (б) пленки ПС.

Расчет оптических характеристик  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  пленок ПС проводился четырьмя методами:

I. По спектрам пропускания ( $T^s$  или и  $T^p$ ), измеренным при двух углах падения  $0^\circ$  и  $45^\circ$ . При этом  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  определялись по формулам Френеля [5] для оптической модели, представленной на рис. 1а.

II. По спектру пропускания  $T^s$ , измеренному при угле падения  $\varphi = 0^\circ$ . Функция  $k(\nu)$  определялась по закону Бугера:

$$k(\nu) = \frac{\ln \frac{1}{T(\nu)}}{4\pi h \nu},$$

а соответствующие показатели преломления  $n(\nu)$  рассчитывались при помощи дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига [6]:

$$n(\nu_0) = c(\nu_0) + \frac{2}{\pi} \int_{\nu_k}^{\infty} \frac{k(\nu) \nu d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2}. \quad (1)$$

III. По спектру НПВО  $R^S$ , измеренному при угле падения  $\varphi = 45^\circ$ . В этом случае по  $R^S$  с помощью дисперсионных соотношений [7] рассчитывалась фаза отраженной волны  $\theta(\nu)$ , а затем оба спектра  $n(\nu)$  и  $\kappa(\nu)$ .

IV. По спектрам НПВО  $R^S$  и  $R^p$ , измеренным при углах падения от  $37^\circ$  до  $47^\circ$  с шагом  $0.5^\circ$  ( $m = 20$ ). Как и в методе I решались системы уравнений, составленные отдельно из выражений для коэффициентов Френеля  $R^S$  и  $R^p$  оптической модели, представленной на рис. 1б [8]. Параметры слоя  $h, n, \kappa$  учитывали состояние физического контакта пленок ПС с элементом НПВО. При этом для волновых чисел  $\nu$  в интервале от 1412 до  $1500 \text{ см}^{-1}$  минимизировались функционалы невязки и, как было предложено в работе [9], из возможных решений  $n(\nu)$  и  $\kappa(\nu)$  выбирались те, которые удовлетворяли соотношению (1).

Использование  $s$ - и  $p$ -поляризованного излучения и повороты пленок ПС вокруг оси  $x$  (рис. 1) в плоскости, перпендикулярной плоскости падения излучения, не влияют на спектры  $n(\nu)$  и  $\kappa(\nu)$  (рис. 2). Это подтверждает известное положение о том, что пленки атактического ПС изотропны. Более того, совпадение спектров показателей поглощения, полученных методами пропускания (I, II – кривая 1) и НПВО (III, IV – кривая 2) указывает на однородность структуры промышленной пленки ПС по толщине. Небольшое расхождение (менее 2%) в спектрах показателей преломления (кривые 3, 4), по-видимому, вызвано разной чувствительностью методов пропускания и НПВО к дисперсии  $n(\nu)$ .

Ниже в таблице приведены средние значения оптических параметров  $\langle n \rangle(\nu)$ ,  $\langle \kappa \rangle(\nu)$  исследуемых промышленных пленок ПС,

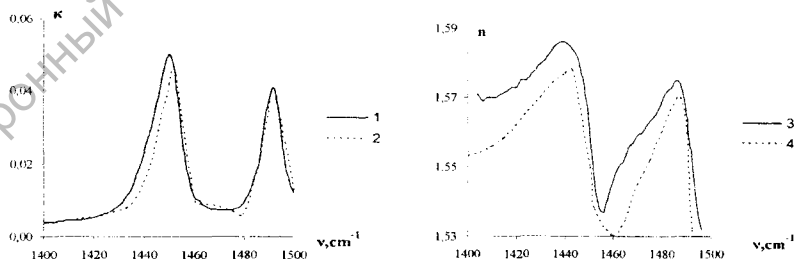


Рис. 2.

Спектры показателей поглощения и преломления пленки ПС, рассчитанных по методам I, II (1, 3) и методам III, IV (2, 4).

полученные на основании результатов рис. 2. Необходимо отметить превосходное совпадение данных для  $\langle n \rangle$ (1452),  $\langle n \rangle$ (1492) с  $k_{\max}$  из работы [10].

### Средние значения показателей преломления и поглощения пленки ПС, рассчитанные по методу НПВО и пропускания

$\nu, \text{см}^{-1}$	$\langle n \rangle$	$\langle k \rangle$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\langle n \rangle$	$\langle k \rangle$
1412	1.564	0.004	1458	1.537	0.018
1414	1.564	0.005	1460	1.538	0.011
1416	1.565	0.005	1462	1.541	0.010
1418	1.567	0.005	1464	1.543	0.009
1420	1.568	0.005	1466	1.545	0.008
1422	1.569	0.006	1468	1.549	0.008
1424	1.570	0.006	1470	1.552	0.008
1426	1.572	0.006	1472	1.554	0.007
1428	1.573	0.007	1474	1.556	0.007
1430	1.575	0.008	1476	1.558	0.007
1432	1.577	0.009	1478	1.561	0.007
1434	1.578	0.010	1480	1.565	0.008
1436	1.580	0.012	1482	1.567	0.010
1438	1.581	0.015	1484	1.570	0.013
1440	1.582	0.019	1486	1.572	0.019
1442	1.581	0.023	1488	1.571	0.027
1444	1.581	0.027	1490	1.563	0.037
1446	1.578	0.035	1492	1.542	0.041
1448	1.567	0.042	1494	1.535	0.032
1450	1.556	0.046	1496	1.529	0.024
1452	1.543	0.048	1498	1.525	0.018
1454	1.537	0.037	1500	1.522	0.012
1456	1.535	0.027			

Таким образом, полученные спектры показателей преломления и поглощения  $\langle n \rangle(\nu)$  и  $\langle k \rangle(\nu)$  в области  $1412 - 1500 \text{ см}^{-1}$  можно считать опорными для пленок ПС и использовать в количественном ИК спектральном анализе.

#### Литература

1. Энциклопедия полимеров. – М.: СЭ, 1977.
2. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия, М.: «Мир», 1982
3. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. – М.: «Мир», 1970
4. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. – М.: «Мир», 1966.

5. Стаськов Н.И., Старовойтов Л.Е. // Журн. прикл. спектр. – Т. 45. – 1986. – С. 83-88.
6. Альперович Л.И. Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик, Душанбе: Ифрон, 1973
7. Tshmel A.E., Vettegren V.I. Spectrochimica Acta., V. 29A, 1973, P. 1681–1686.
8. Ивашкевич И.В., Стаськов Н.И. Вестник МДУ імя А.А. Куляшова, Т. 19, 2004. – С. 151–158.
9. Ивашкевич И.В., Стаськов Н.И. Весці НАНБ. Сер. фіз-мат. навук. – № 1, 2007. – С. 88-91.
10. Золотарев В.М., Волчек Б.З., Власова Е.Н. Опт. и спектр. – Т. 101. – 2006. – С. 763–770.