

*О.Д.Архелюк, Л.Й.Підкамінь*

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## **ОЦІНКА МІКРОСТРУКТУРИ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИХ ПЛІВОК В ПОЛЯРИЗОВАНОМУ СВІТЛІ**

*Наведені результати експериментального дослідження, на основі Мюллер-матричного методу оптики світлорозсіюючих середовищ, оптико-геометричних параметрів поліетилентерефталатних плівок, виділені компоненти матриць розсіювання світла, які доцільно використовувати при оцінці ступеня орієнтованості макромолекули полімерних плівок та їх розміру і форми.*

*Ключові слова: ступінь орієнтованості, матриця розсіювання, полімерні плівки, оптична анізотропія, аморфна та кристалічна фази полімера.*

*The results of experimental studies based Mueller-matrix method of optical light-scattering media, optical-geometrical parameters polyethylene terephthalate films, selected components of the scattering matrix of the light should be used when assessing the degree of orientation of macromolecules of polymer films and their size and shape.*

*Keywords: degree of orientation, the scattering matrix, polymer films, optical anisotropy, amorphous and crystalline phases of polymer.*

### **Вступ**

Анізотропія форми і гнучкість макромолекул полімерних плівок обумовлює можливість виникнення в процесі їх виготовлення різноманітних структурних утворень, які і зумовлюють комплекс оптичних та фізико-механічних властивостей таких плівок.

При цьому реалізується можливість існування специфічного для полімерів орієнтованого стану макромолекул, що не має місця для низькомолекулярних речовин. Цей стан характеризується розташуванням осей ланцюгових макромолекул вздовж одного напрямку або в одній площині, що призводить до анізотропії властивостей матеріалу, як оптичних, так і механічних.

Особливістю орієнтованого стану є те, що структура різних за хімічною будовою орієнтованих полімерних матеріалів виявляється однотипною і характеризується наявністю ниткоподібних утворень діаметром близько 100-200 А, що орієнтовані в напрямку дії зовнішнього силового поля.

Сприятливі умови для утворення орієнтованих структур макромолекули створюються у разі, якщо рухливість її сегментів достатня для орієнтації, а більшість вузлів зачеплень не буде зруйновано. Якщо рухливість сегментів дуже велика, а швидкість деформування мала, то розпрямлені ланцюги будуть виходити із зчеплень із сусідніми і дезорієнтуватися ( рис. 1, в, г).

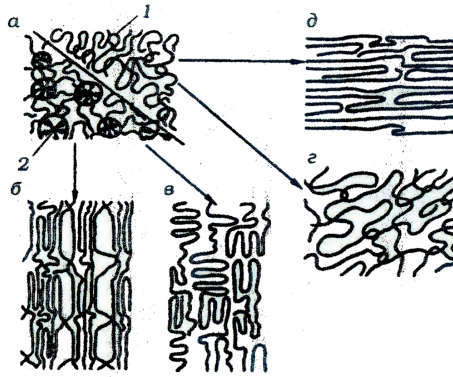


Рис. 1. Схема створення структур при орієнтації полімерної плівки:  
 1 – аморфна фаза плівки; 2 – кристалічна фаза плівки;  
 а – неорієнтований стан; б, д – орієнтований стан

При орієнтації кристалічного полімеру відбувається руйнування сферолітів з рекристалізацією - утворенням орієнтованої фібрилярної структури (рис. 1д).

Згідно теорії будови полімерів [1-5] характеристики пружності, еластичності і міцності полімерних плівок суттєво залежать від орієнтації їх макромолекул, що потребує розвитку методів контролю вказаного параметру .

Якщо врахувати, що контроль необхідно здійснювати на різних стадіях технологічного процесу витягування полімерної плівки (основний метод орієнтування макромолекул), то зрозуміло, що найбільш придатними методами такого контролю є оптичні (неруйнівні, дистанційні).

Загальна впорядкованість молекул полімера і, відповідно, загальна анізотропія його оптичних властивостей виникає в результаті деформації розтягу (стиску) чи при спеціальних методах полімеризації, які приводять до орієнтованого стану полімеру [6]. При орієнтаційній витяжці полімеру проходить зміна взаємного розташування окремих молекул чи їх частин, можлива перебудова надмолекулярних структур з переважним розташуванням вісей макромолекул вздовж прикладеного зусилля.

Для отримання комплексної інформації, у першу чергу, про величину ступеня орієнтованості макромолекул полімерної плівки, і одночасно про якісні параметри форми і розміру макромолекул нами був застосований матричний метод оптики світлорозсіюючих середовищ.

#### До методики експерименту

Метод заснований на тому, що закономірності зміни енергетичних і поляризаційних характеристик розсіяного випромінювання описуються на основі його вектор-параметричного уявлення та лінійного перетворення опромінюючого пучка в матричному вигляді (1):

$$S_i(\lambda, \beta, \alpha) = \frac{1}{R^2} \sum_{k=1}^n F_{ik}(\lambda, \beta, \alpha) S_k(\lambda) V(\beta, \alpha) \quad (1)$$

де  $i=1,2,3,4$ ;  $F_{ik}$  – матриця четвертого ранга, яка характеризує властивості об'єкта;  $S_i$  і  $S_k$  – параметри Стокса, відповідно відбитого і опромінюючого світлових пучків;  $\lambda$  – довжина світлової хвилі;  $\beta$  і  $\alpha$  – кути опромінювання і розсіяння;  $V(\beta, \alpha)$  –

величина частини поверхні яка фотометрується і  $R$  – відстань від поверхні до приймача випромінювання.

Закономірності кутового ходу ненульових компонент  $f_{ik} = F_{ik} / F_{11}$  в повній мірі визначаються оптико-геометричними параметрами розсіюючого середовища центрів досліджуваного об'єкта, що дає можливість використовувати зазначений метод для їх якісної і кількісної оцінки.

### Діагностика неоднорідностей

Аналіз експериментально отриманих нами закономірностей кутового ходу нормованих ненульових компонент матриць розсіювання  $f_{ik}$  показав, що основним параметром, що визначає відхилення форми оптичних неоднорідностей плівки від сферичної, буде максимальне значення величини  $\Delta = 1 - f_{22}^{\min}$ , де  $f_{22}^{\min}$ , залежно від форми оптичних неоднорідностей, реалізується при різних кутах розсіювання [7]:

Розмір неоднорідностей найбільш доцільно визначити за величиною кута розсіювання  $\varphi$ , при якому компонента  $f_{33}$  приймає нульове значення. Зі збільшенням еквівалентного розміру неоднорідності (діаметр кола дорівнює площі з неоднорідністю) величина цього кута зміщується в бік більших значень.

При наявності в тонкому покритті або шарі поверхні системи переважно орієнтованих несферичних часток (неоднорідностей), що широко використовується у виробництві окремих елементів пристроїв для запису, зберігання та відтворення інформації, структура їх матриць розсіяння містить більше число ненульових компонент. Закономірності кутовий залежності  $f_{ik}$  від  $\alpha$  ускладнюється і для різних значень ступеня орієнтованості частинок і різних кутів їх орієнтації  $\theta$  будуть істотно відрізнятися.

Єдиною компонентою, що не залежить від  $\theta$  і величина якої визначається величиною ступеня орієнтованості оптичних неоднорідностей плівки (шару)  $B$ , є компонента  $f_{44}$ . У табл. 1 вказані експериментально отримані нами значення  $f_{44}$  при різних величинах  $B$  модельних шарів ( $B=1$  відповідає системі частинок повністю орієнтованих в одному напрямку, а  $B=0$  - при їх хаотичному розташуванні в шарі). [8]:

Таблиця 1

$B$	0,056	0,378	0,57	0,69	0,79	0,86	0,98
$f_{44}$	0,99	0,91	0,80	0,72	0,68	0,49	0

Дані табл.1 дозволяють представити функціональну залежність  $f_{44} = f(B)$  у вигляді зручному для визначення  $B$  досліджуваної системи розсіюючи часток-  

$$B = \sqrt{1 - f_{44}^2}$$

### Результати експерименту

Враховуючи, що поліетилентерефталатні плівки широко використовуються в поліграфічній індустрії (термоусадочні етикетки, упаковка, віконця для конвертів і т.п.), нами експериментально визначались оптико-геометричні параметри двох зразків вказаних плівок з умовними позначеннями: ПЕТФ-1, ПЕТФ-2.

Для оцінки орієнтаційного параметру полімерних плівок, розміру та форми їх макромолекул були проведені дослідження кутових залежностей матриць розсіяння світла ПЕТФ-1 і ПЕТФ-2 в недеформованому стані і частково при їх деформації.

Враховуючи наявність суттєвої залежності компонент матриць від кутів розсіяння  $\alpha$  і орієнтації оптичної вісі полімера  $\Theta$ , а також змінне значення ступеня орієнтації макромолекул при його деформації, необхідно використовувати тільки ті  $f_{ik}$ , величина яких буде визначатися деформацією полімера. Як відомо [9], деформація полімеру супроводжується зміною товщини зразка і орієнтації його макромолекул. В такій ситуації найбільш доцільне використання компоненти  $f_{44}$  матриці пропускання полімеру, величина якої практично не залежить від кута орієнтації [10]. Вплив деформації полімеру на значення компоненти  $f_{44}$  його матриці пропускання досліджувалось для двох зразків поліетилентеререфталатних плівок ПЕТФ-1 і ПЕТФ-2. Окремі статичні результати проведених досліджень представлені в таблиці 2, де  $\Delta l$  ступінь деформації полімеру дана в процентах від початкової довжини зразка. Структура матриць розсіяння світла обох зразків в недеформованому стані містить 14 ненульових компонент і відповідає розсіянню на системі орієнтованих ізотропно поглинаючих частинок.

При лінійній деформації зразка плівки ПЕТФ-3 на величину  $\Delta l$ , яка складає 30% від початкової, в її МРС з'являються компоненти  $f_{14}(f_{41})$ , що вказує на виникнення анізотропії поглинання макромолекул даного полімера.

Проаналізуємо особливості залежностей компонент  $f_{ik}$  від кута розсіяння  $\alpha$  при різних орієнтаціях зразка ПЕТФ-1 (рис. 2, криві 1,2,3) і ПЕТФ-2 (криві 4,5). Спостерігається більш суттєва залежність величини компоненти  $f_{22}$  від кута переважної орієнтації оптичної вісі  $\Theta$  зразка ПЕТФ-2, ніж ПЕТФ-1. Якщо зміна кута орієнтації зразка ПЕТФ-1 від  $\Theta = 0^\circ$  (крива 1) до  $\Theta = 45^\circ$  (крива 3) супроводжується зміною значення

Таблиця 2.

№	$\Delta l(\%)$	ПЕТФ-1		ПЕТФ-2	
		$f_{44}$	В	$f_{44}$	В
1	0	0,8	0,6	0,74	0,64
2	5	0,53	0,85	0,48	0,87
3	10	0,33	0,94	0,31	0,95
4	15	0,19	0,96	0,18	0,98
5	20	0,17	0,98	0,16	0,97
6	25	0,18	0,99	0,17	0,98

Структура матриць розсіяння світла обох зразків в недеформованому стані містить 14 ненульових компонент і відповідає розсіянню на системі орієнтованих ізотропно поглинаючих частинок.

При лінійній деформації зразка плівки ПЕТФ-1 на величину  $\Delta l$ , яка складає 30% від початкової, в її МРС з'являються компоненти  $f_{14}(f_{41})$ , що вказує на виникнення анізотропії поглинання макромолекул даного полімера.

Проаналізуємо особливості залежностей компонент  $f_{ik}$  від кута розсіяння  $\alpha$  при різних орієнтаціях зразка ПЕТФ-1 (рис. 1, криві 1,2,3) і ПЕТФ-2 (криві 4,5). Спостерігається більш суттєва залежність величини компоненти  $f_{22}$  від кута переважної орієнтації оптичної вісі  $\Theta$  зразка ПЕТФ-2, ніж ПЕТФ-1. Якщо зміна кута орієнтації зразка ПЕТФ-1 від  $\Theta = 0^\circ$  (крива 1) до  $\Theta = 45^\circ$  (крива 3) супроводжується зміною значення

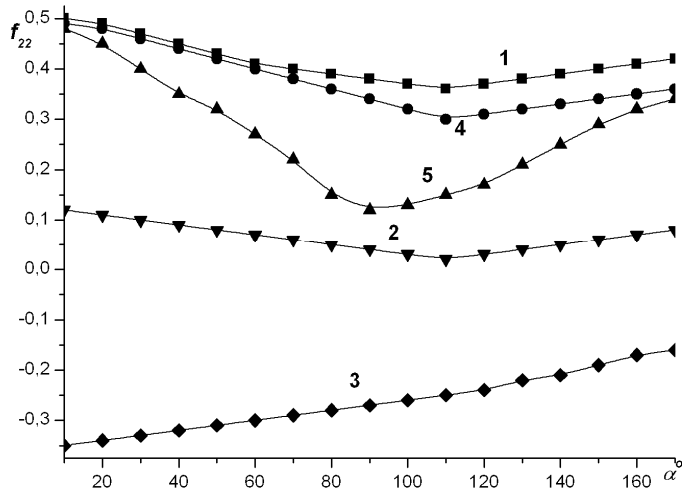


Рис. 2. Кутювий хід залежностей  $f_{22}$  МРС ПЕТФ-1 (криві 1 -  $\Theta=70^\circ$ , 2 -  $\Theta=22,3^\circ$ , 3 -  $\Theta=45^\circ$ ); ПЕТФ-2 (криві 4 -  $\Theta=0^\circ$ , 5 -  $\Theta=45^\circ$ ).

компоненти  $f_{22}$  в межах +0,82 до -0,80, то для ПЕТФ-2 – вказаний перепад  $\Theta$  викликає зміну  $f_{22}$  від +0,7 (крива 4) до +0,25 (крива 5), межі зміни  $f_{22}$  для обох зразків оцінювались при  $\alpha = 90^\circ$ . Зміна кута орієнтації системи частинок може привести до зміни знаку компоненти  $f_{22}$ , у випадку наявності анізотропії поглинання або суттєвій асиметрії частинок. Але, анізотропія поглинання частинок з розмірами більшої вісі порядку 2 мкм не приводить до зміни знаку  $f_{22}$ . Для пояснення отриманої особливості можна припустити, що процес розсіяння світла зразком ПЕТФ-2 подібний розсіянню на двухвісному кристалі, в той час як вплив другої оптичної вісі ПЕТФ-1 суттєво згладжений і його оптичні властивості подібні до характеристик оптичної одновісної системи.

Фактор деполаризації падаючого повністю поляризованого випромінювання визначається як  $\Delta = (1 - f_{22})$ , характеризує відхилення форми розсіюючих неоднорідностей від сферичної. Для зразка ПЕТФ-1  $\Delta=0,18$ , а для зразка ПЕТФ-2  $\Delta=0,3$ , що дозволяє стверджувати про наявність різниці у формі макромолекул першого та другого полімерів і значному її відхиленні від сферичної.

Враховуючи окремі результати дослідження матриць розсіяння світла полімерними плівками ПЕТФ, можна зробити висновок, що матричний метод оптики світлорозсіюючих середовищ найбільш доцільно використовувати для вивчення оптико-фізичних властивостей і характеристик полімерних виробів. При цьому, наявність і значення ступеня орієнтації макромолекул полімеру доцільно визначати за допомогою компонент  $f_{22}$ ,  $f_{44}$  у всій області кутів розсіяння, а оцінку їх форми та розміру при кутах розсіяння більше  $30^\circ$ .

Крім того, слід зазначити, що технічна реалізація методики оцінки ступеня орієнтованості полімерної плівки по числовому значенні нормованої компоненти

$f_{44}$  її матриці розсіювання, являється нескладною і може проводитися безпосередньо у технологічному процесі виготовлення плівки.

1. Аюпов Борис Мингареевич. Комплекс методик для исследования оптическими методами тонкопленочных структур, материалов и элементов оптики : Дис. д-ра техн. наук : 01.04.05 : Новосибирск, 2002 306 с. РГБ ОД, 71:04-5/8-4

2. Регулирование ориентационных параметров полиэтилентерефталатных и полиэтиленовых плёнок при круглощелевой экструзии трансформируемым унифицированным формующим инструментом. Диссертация канд. тех.наук. Автор: Шубин, Владимир Иванович

3. Подкамень Л.И., Гуминецкий С.Г., Архелюк А.Д., Яцук Ю.Ф. Рассеяние поляризованного излучения слоем частиц различной степени ориентированности. // *Опт. и спектр.*, т. 67, вып. 2, 1989, с. 404 - 408.

4. Arkhelyuk, L. Podkamen, V.Glibka. Characteristics investigations of surface and volumetrical scattering of the polarised radiation by a layer of oriented particles. *SPIE Proc.*, 2004, v.5477, P171-176.

5. A.D. Arkhelyuk, L.I. Pidkamin. Optimization of experimental conditions using the Mueller matrices technique. "Correlation Optics 2009", Chernivtsi, Ukraine, September 20-24, 2009.

6. Сахновський М.Ю., Підкамінь Л.Й. Особливості поляриметрії діелектричних плівок, нанесених на поглинаючу основу, Науково-практична конференція „Сенсор-2009”, м. Одеса, 1-4. 06. 2009., 37-39 с.

7. M.Yu. Sakhnovsky, B.M. Tymochko, The Certification Method of Stokes-Polarimeter and its Optical Units Using Magmeto-Optical Modulation, *Proc SPIE*, 1999 v.3904.

8. Подкамень Л. И., Архелюк А. Д., Брус В. В. К методике матричной поляриметрии

9. Тонкопленочных покрытии. 2011: CriMiCo '2011 Organizing Committee; CrSTC. ISBN: 978-966- 335-351.7. IEEE.Catalog Number:CFP11788 с.727—728.

10. Viktor Brus, Leonid Pidkamin . Aleksandr Arkhelyuk The effect of CoO impurity and substrate temperature on optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films // *Proceedings SPIE*, Vol. 8338, 8338-44, 2011. www.spie.org (6 сmp.)