

NGHIÊN CỨU MÀNG MỎNG POLYMER, GIẤY, SỢI QUANG HỌC BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHẢN XẠ TOÀN PHẦN BÊN TRONG

Nguyễn Thị Thu Thủy
Trường Đại học Cần Thơ

Dương Ai Phương - Nguyễn Văn Đến
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

R.K.Mamedov- V.I.Zolatarov

Trường Đại học Cơ khí chính xác và Quang học – X.Pêtecbuga-LB. Nga

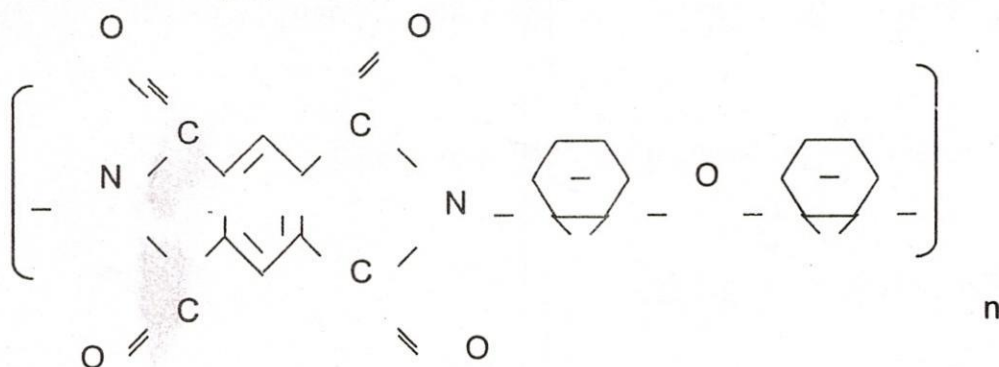
(Bài nhận ngày 26/01/2000)

TÓM TẮT : Trong thời gian gần đây, phương pháp phổ phản xạ toàn phần bên trong (ATR) được ứng dụng nhiều trong nghiên cứu phổ phân tử. Chúng tôi đã cải tiến, vận dụng phương pháp này để nghiên cứu màng mỏng polymer, giấy và sợi quang học. Từ đó suy ra một số tính chất của các đối tượng.

1. SƠ LƯỢC ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

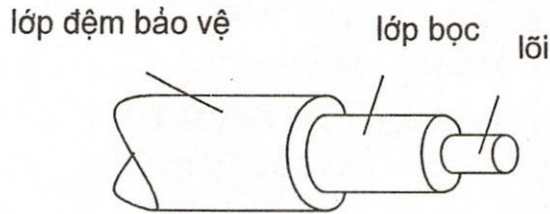
1.1. Sơ lược về màng mỏng Polymer Pôlyimit, giấy và sợi quang học:

Màng Polymer pôlyimit có cấu trúc dạng:



Giấy được làm từ Xenlulô có nguồn gốc khác nhau, tinh chế trong các điều kiện khác nhau nên có đặc tính và mục đích sử dụng khác nhau. Sợi quang học có cấu trúc gồm ba phần (hình 1), Sợi quang học thạch anh chúng tôi bước đầu nghiên cứu có đường kính 0,35mm

Nghiên cứu điều kiện thật để có thể thu nhận được phổ của các đối tượng này, từ đó xác định được cấu trúc, thành phần, đặc điểm của đối tượng là vấn đề mà chúng tôi quan tâm.



Hình 1- Các thành phần của sợi quang học

1.2. Phương pháp phản xạ toàn phần bên trong (ATR):

Phản xạ toàn phần là hiện tượng phản xạ ánh sáng từ biên của hai môi trường, khi ánh sáng lan truyền từ môi trường chiết quang hơn sang môi trường chiết quang kém ($n_1 > n_2$). Các thành phần phản xạ bằng 100% khi góc tới θ lớn hơn hoặc bằng góc tới hạn θ_{gh} : [1]

$$\sin \theta_{gh} = n_{21} \quad (1) \text{ với } n_{21} = n_2 / n_1; \theta \text{ là góc chùm tia sáng tới môi trường 1.}$$

Khi bức xạ điện từ truyền vào môi trường nghiên cứu 2 với độ sâu nào đó và một phần năng lượng bị mất vì hấp thụ ánh sáng. Cường độ sóng tắt dần theo hướng từ bề mặt :

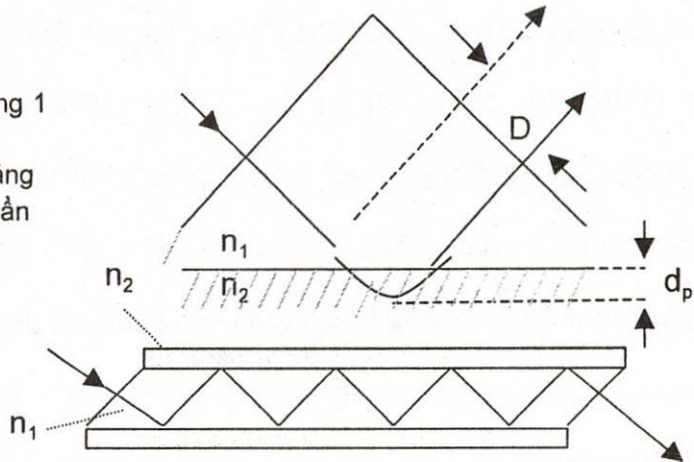
$$E = E_0 e^{-z/d_p} \quad (2) \text{ trong đó } d_p \text{ là độ truyền sâu [T1]}$$

$$\text{Độ truyền sâu: } d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (3)$$

Môi trường nghiên cứu có $\hat{n}_2 = n_2 - i\chi_2$, có hệ số phản xạ R từ 0,1 ÷ 1,0

$$R = 1 - A \quad (4) \quad (A: \text{hệ số hấp thụ})$$

D: độ dịch chuyển
 n_1, n_2 hệ số khúc xạ môi trường 1 và 2
 Hình 2- Sơ đồ phản xạ của tia sáng trong điều kiện phản xạ toàn phần bên trong



Nếu là phản xạ toàn phần bên trong nhiều lần thì số lần phản xạ : $N = \frac{l}{t} \text{ctg} \theta$ (5)

Với l, t là độ dài và bề dày của bản phản xạ

θ là góc tạo bởi mặt bên và mặt đáy của bản phản xạ

Và như vậy hệ số phản xạ: $R = (1-A)^N$ (6)

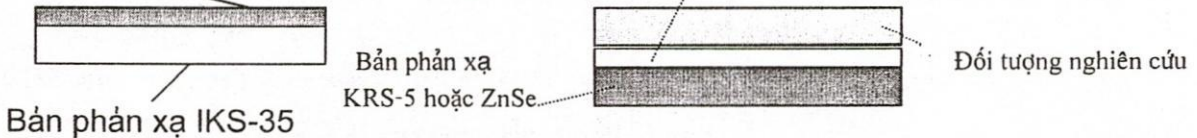
2. TIẾN HÀNH THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN KẾT QUẢ

2.1. Máy móc - Lựa chọn vật liệu thực hiện và bố trí thí nghiệm:

Máy Perkin-Elmer 580 B và IFS-88 được dùng đo phổ hồng ngoại bằng phương pháp này (phản xạ một lần và nhiều lần). Việc bố trí đối tượng nghiên cứu được thực hiện như sau:

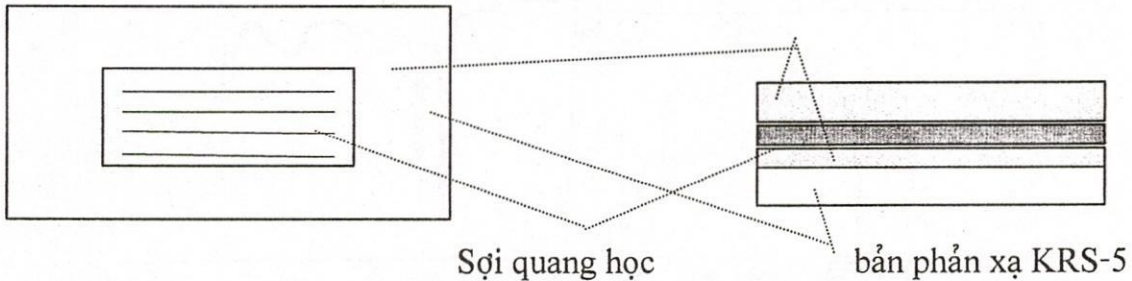
Đối tượng nghiên cứu

Lớp nối tiếp quang học: IKS-35 hoặc dầu vaselin



Hình 3: Bố trí nghiên cứu dạng thường

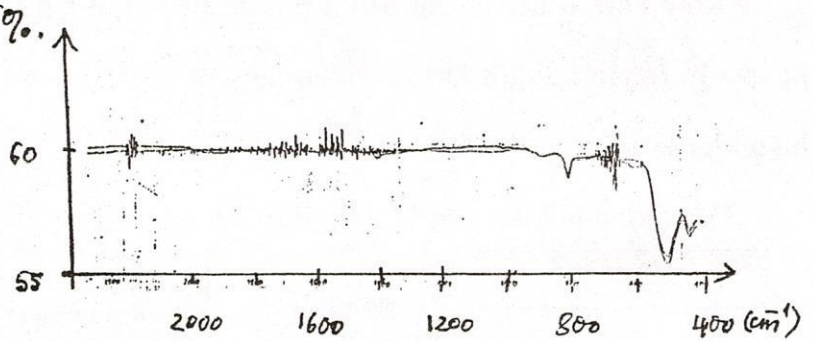
Hình 4: Bố trí nghiên cứu dạng có lớp nối tiếp quang học (đối với polymer thì dùng KRS-5 và IKS-35; đối với giấy thì dùng ZnSe và vaselin)



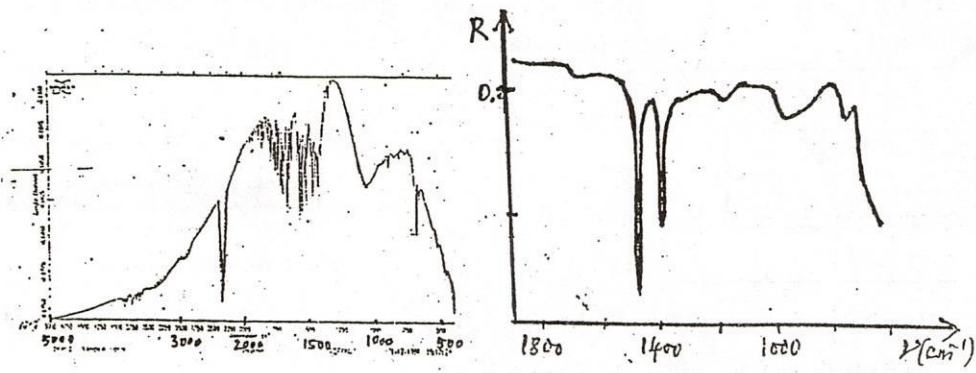
Hình 5- Bố trí mẫu sợi quang học

Bản phản xạ toàn phần dùng trong thí nghiệm này được làm từ: vật liệu KRS-5 [42% TlBr và 58% TlI, $n \approx 2,38$; vật liệu IKS-35[có thành phần là $As_{0,11}Se_{0,55}J_{0,28}Te_{0,04}Sb_{0,01}$, $n \approx 2,37$, $\Delta n \leq 0,03$, bền với liên kết hóa học, không tương tác không khí ẩm, nóng chảy ở $40 \div 200^{\circ}C$, $(\Delta n / \Delta T) \leq 6,5 \cdot 10^{-4}$]; vật liệu ZnSe ($n \approx 2,4$). Các vật liệu nối tiếp quang học ở giữa bản phản xạ và mẫu nghiên cứu: IKS-35 (nghiên cứu màng polymer, sợi quang học),vaselin (nghiên cứu giấy). Hình 3 để nghiên cứu màng polymer pô-ly-i-mit (sử dụng phản xạ toàn phần bên trong một lần). Hình 4 để nghiên cứu màng mỏng polymer pô-ly-i-mit và giấy (sử dụng phản xạ toàn phần bên trong nhiều lần). Hình 5 để nghiên cứu sợi quang học có đường kính $d \approx 350 \mu m$ (sử dụng phản xạ toàn phần bên trong nhiều lần).

Độ truyền qua của bản phản xạ KRS-5 dày 2mm là 71%^[2], của bản ZnSe dày 2mm là 71%^[2] và của bản phản xạ thủy tinh IKS-35 dày 3mm (hình 6); phổ hấp thụ của bộ bản phản xạ KRS-5 và IKS-35 (hình 7) và phổ hấp thụ của bộ bản phản xạ ZnSe và vaselin (hình 8), $T(\%)$.



Hình 6: Phổ truyền qua của IKS-35



Hình 7: Phổ hấp thụ của bộ bản phản xạ IKS-35 ZnSe và vaselin Hình 8: Phổ hấp thụ của bộ bản phản xạ KRS-5 và IKS-35

2.2. Kết quả ghi phổ và thảo luận:

2.2.1. Nghiên cứu Pôlyimit:

a) Nghiên cứu sự định hướng dưới ảnh hưởng của lực kéo màng polymer pôlyimit

+Từ việc đo phổ của màng không định hướng dùng trong công nghiệp và nung ở 400°C trong 4 phút và màng định hướng với lực kéo: 10, 20, 35, 45% ta tính được tỷ số hai hệ số hấp thụ $\chi_{x,y}/\chi_z$ ở các đám 1720, 1500, 1370, 1240 cm^{-1} (bảng 1, hình 9).

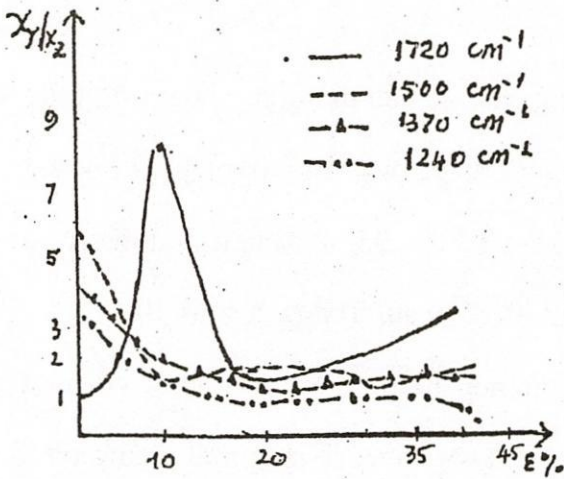
+Với đám 1720 cm^{-1} luôn có $\chi_y > \chi_z$ nên mômen lưỡng cực song song với mặt phẳng màng. Lực kéo tăng χ_z giảm: khi tăng lực kéo (10÷35%) sẽ tăng mặt phẳng định hướng.

+Với đám 1500 cm^{-1} lực kéo tăng đều thì χ_z tăng. Mức độ lực kéo không ảnh hưởng đến mômen lưỡng cực nằm trên mặt phẳng màng, nhưng nếu lực kéo lớn sẽ phá hủy màng.

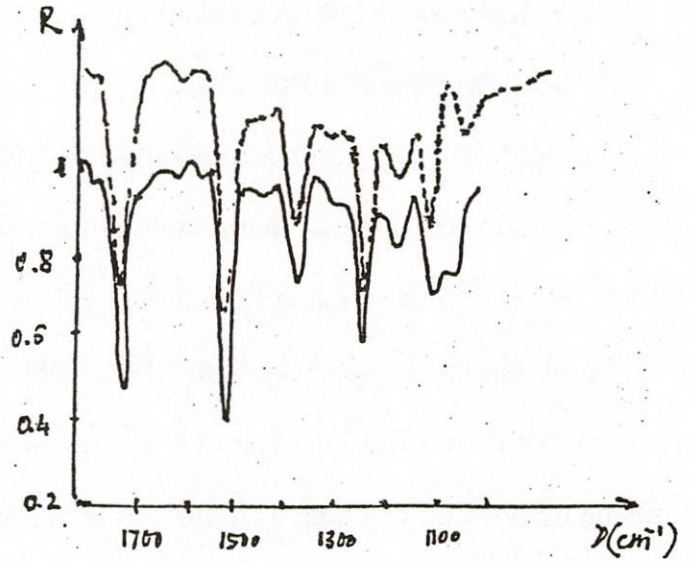
+Với đám 1240 cm^{-1} : khi lực kéo 10% thì $\chi_x > \chi_z$, nhưng với lực kéo: 20, 35, 45% thì $\chi_x < \chi_z$ khi đó hình chiếu của mômen lưỡng cực thay đổi trên các trục và góc biến dạng bắt đầu thay đổi rõ rệt. Việc tăng lực kéo 20% đã làm chuyển biến góc biến dạng.

Bảng 1: Hệ số hấp thụ của các loại màng polymer pôlyimit

Tần số (cm^{-1})	Màng không định hướng Công nghiệp		Màng không định hướng nung 400°C trong 4 phút		Màng định hướng ở nhiệt độ 400°C với lực kéo ở các mức độ khác nhau							
					10%		20%		35%		45%	
	χ_x	χ_z	χ_x	χ_z	χ_x	χ_z	χ_x	χ_z	χ_x	χ_z	χ_x	χ_z
1720	0,640	0,402	0,580	0,216	0,580	0,066	0,600	0,426	0,570	0,128	0,770	0,359
1500	0,550	0,097	0,500	0,216	0,440	0,350	0,430	0,224	0,440	0,373	0,625	0,031
1370	0,350	0,089	0,316	0,152	0,308	0,157	0,270	0,238	0,294	0,186	0,441	0,269
1240	0,480	0,152	0,427	0,300	0,359	0,309	0,313	0,427	0,338	0,346	0,512	0,773



Hình 9: Sự thay đổi của $D = \chi_y / \chi_z$ với các đám 1720, 1500, 1370, 1240 cm^{-1}



Hình 10: Phổ phổ lyimit nung ở 300, 400°C

b) Nghiên cứu nhiệt độ nung thích hợp để tạo màng polymer pôlyimit xốp từ pôly axit amit $\left[\text{-NH-} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \text{-CO-NH-} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_n$ và diaxêtat xenlulô $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OR} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{OR} \end{array} \right]_n$; $R = \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{-C-CH}_2 \end{array}$

-Ghi phổ với màng polymer pôlyimit xốp, có bề mặt gồ ghề chế tạo từ pôlyaxit amit và diaxêtat xenlulô được nung ở 300, 400°C (hình 11). Đo cường độ phổ thu được và tính toán tỷ lệ giữa các cường độ phản xạ của các đám, đặc biệt là các đám 1720, 1500, 1370, 1240 (cm^{-1}):

Bảng 2: Thông tin về các đám hấp thụ đặc biệt^[2]

Đám hấp thụ (cm^{-1})	Đặc tính
1750	Dao động hóa trị của C=O ở diaxêtat xenlulô
1720	Dao động hóa trị đối xứng của nối C=O
1500	Thông tin về vòng benzol của pôlyimit
1450	Thuộc về dao động của polyimit
1430	Thông tin nhóm CH_2 diaxêtat xenlulô
1370	Dao động nối C-N (pôlyimit) dao động của OH, CH (diaxêtat xenlulô)
1240	Liên hệ đến dao động của nối nhân thơm C-O-C của pôlyimit và dao động hóa trị nhóm C-O của diaxêtat xenlulô

+ đám 1430 cm^{-1} là của diaxêtat xenlulô ở màn mỏng pôlyimit nhưng khi nung 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ không quan sát được: chúng tỏ ở các nhiệt độ này xenlulô đã cháy hoàn toàn.

+ đám 1450 cm^{-1} là dao động của pôly imit (có ở cả 300 $^{\circ}\text{C}$ và 400 $^{\circ}\text{C}$)

+ các đám 1500 cm^{-1} (chỉ xuất hiện ở pôlyimit) và 1720 cm^{-1} , có $\Delta R_{300} = \Delta R_{400}$.

Vậy nhiệt độ thực hiện việc tạo màng Polyimit xốp (xenlulô cháy hoàn toàn) là $t \geq 300^{\circ}\text{C}$.

+ Tính tỷ số giữa thể tích màng và thể tích lỗ ở 300 $^{\circ}\text{C}$ là 19,3 và ở 400 $^{\circ}\text{C}$ là 16,9, chúng tỏ tỷ lệ thể tích lỗ không tăng khi nhiệt độ nung >300 $^{\circ}\text{C}$.

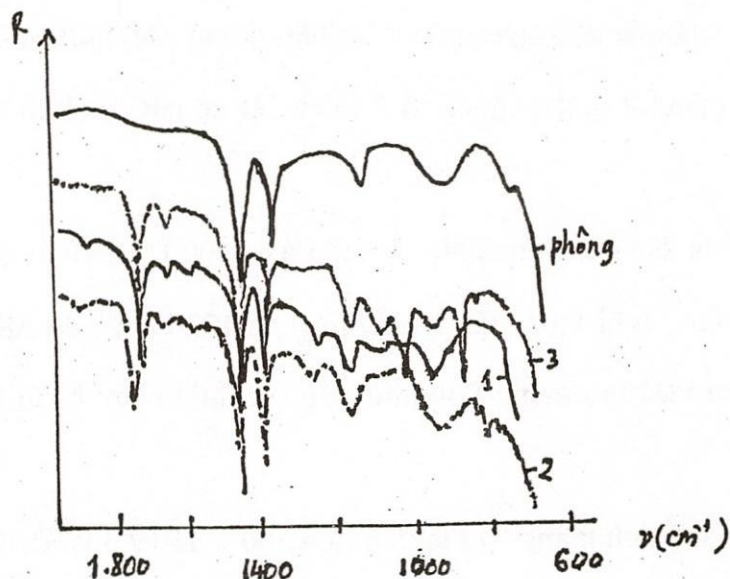
2.2. Nghiên cứu giấy:

Từ phổ nhận được ta có thể biết được đặc tính, chất lượng của các loại giấy.^[3]

(Hình 11)

Bảng 3: Một số thông tin về vài loại giấy nghiên cứu^[3]

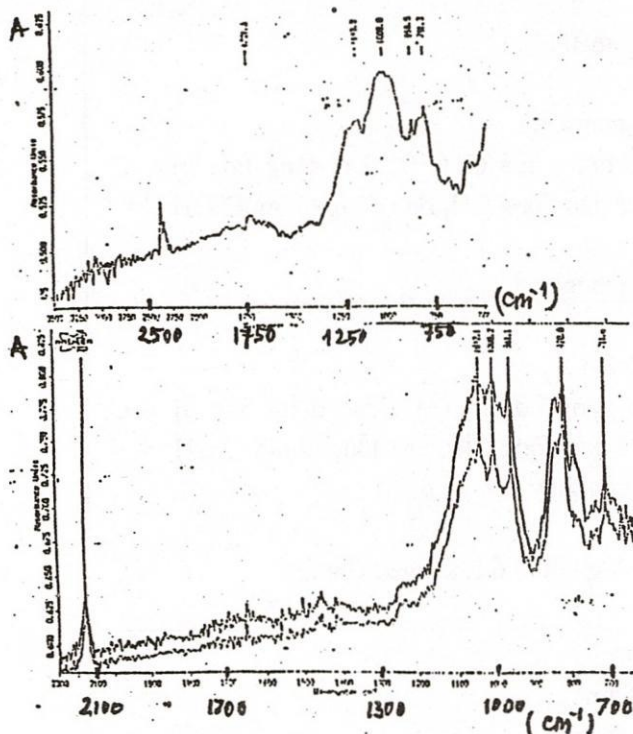
Giấy	Đám hấp thụ (cm^{-1})	Thông tin về đám hấp thụ
Cal	1740	Gỗ lá kim
	1660	Sự hấp thụ độ ẩm
	1520	Cazein
	1225	Tẩy trắng quang học
	1170	Nhóm dao động hoá trị C-O, dao động hóa trị C-C, thông tin về dao động CH_2 , dao động nhóm C-OH
	810	Gỗ lá đơn
	780	Tẩy trắng quang học
Giấy vụn	1740	Gỗ lá kim
	1660	Hấp thụ độ ẩm
	1170	Nhóm dao động hoá trị C-O, dao động hóa trị C-C, thông tin về dao động CH_2 , dao động nhóm C-OH
	1110+1000	Bột màu trong giấy bột kẻ ô
	950+920	Tinh bột
	870	Bột màu trong bột phủ Cacbonat Canxi
	810	Gỗ lá đơn
Giấy in	1740	Gỗ từ lá kim
	1660	Hấp thụ độ ẩm
	1520	Liên kết Cazein
	1260	licnin



Hình 11- Phổ phản xạ toàn phần bên trong của giấy in (1), giấy can (2), giấy vụn (3)

2.2.3. Nghiên cứu sợi quang học thạch anh:

Để nghiên cứu sợi quang học có đường kính 0,35 mm ta bố trí thực nghiệm như hình 5 (nếu sợi quang học có đường kính bé thì bố trí như hình 4^[4]). Với phương pháp phản xạ toàn phần bên trong chúng tôi đã thu nhận được phổ của sợi quang học (hình 12). Nghiên cứu phổ của các đám hấp thụ và vị trí các đám hấp thụ^[5], ta có bảng 4.



Bảng 4: Một số thông tin về phổ của sợi quang học

Đám hấp thụ (cm ⁻¹)	Thông tin
2153	Si - H
1143	dao động nhóm OH
1042	Si - O - Si trong mạch hở
1005,1008	Si - O - Si trong mạch vòng
961	CH = CH
858	Si (CH ₃) ₃
820	Si (CH ₃) ₂
791	Si (CH ₃) ₂

Hình 12-Phổ phản xạ toàn phần bên trong của sợi quang học thạch anh

3.KẾT LUẬN

-Phương pháp phản xạ toàn phần bên trong nếu cải tiến tốt cách bố trí thực nghiệm thích hợp sẽ giúp ta nghiên cứu được các đối tượng: màng mỏng polymer, giấy, sợi quang học.

+Nghiên cứu các đối tượng có bề mặt gồ ghề nếu sử dụng bản phản xạ sẵn có (do sản xuất công nghiệp) thì nên bố trí có thêm lớp nối tiếp quang học nằm giữa bản phản xạ và mẫu nghiên cứu

+Với nghiên cứu sợi quang học khi sử dụng phương pháp phản xạ toàn phần bên trong, ta phải đặc biệt chú ý đến hình dạng, kích thước sợi quang học để bố trí thích hợp.

-Bằng phương pháp quang phổ phản xạ toàn phần bên trong (ATR) chúng tôi có thể nghiên cứu một số tính chất của các vật liệu mà việc thu nhận phổ của chúng khó thực hiện hoặc không thể thực hiện được bằng phương pháp truyền qua

STUDYING FILM OF POLYMER, PAPER AND OPTICAL FIBER BY METHOD ATTENUATED TOTAL REFLECTION

Nguyen Thi Thu Thuy- Duong Ai Phuong- Nguyen Van Den-
R.K. Mamedov - V.I. Zolatarov

ABSTRACT: In recent years, method attenuated total reflection has been applied popularly. From some results of spectra of polymer, paper, optical fiber by this method, we have some conclusions of using the method and some their characteristics and properties.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Harrick - В.М.Золотарев перевод с Английского - Спектроскопия внутреннего отражения - Издательство Мир - Москва (1970).
- [2]. Н.А.Адрова -Полиимиды новый класс термостойких полимеров - Издательство Наука - Ленинград (1978).
- [3]. Т.Седова - Применение спектроскопии внутреннего отражения в судебной экспертизе - Издательство Ленинградского университета - Ленинград (1978).
- [4]. В.М.Золоторев В.И.Лыгин Б.Н.Тарасевич - Успехи химии- Бып.1,стр.29 (1981)
- [5]. Белалми - Инфракрасные спектры сложных молекул - перевод с английского - Издательство иностранной литературы - Москва (1963).