

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МОРФОЛОГИИ МИКРОСУСПЕНЗИЙ

А. И. Маркова<sup>1\*</sup>, С. Д. Хижняк<sup>1</sup>, Е. Ruehl<sup>2</sup>, П. М. Пахомов<sup>1</sup>

УДК 544.773.32:542.8

<sup>1</sup> Тверской государственный университет, Тверь, Россия;

e-mail: alenamarkova1992@gmail.com

<sup>2</sup> Свободный университет Берлина, Берлин, Германия

(Поступила 28 апреля 2021)

Предложен спектроскопический метод изучения морфологии микросуспензий, основанный на анализе рассеивающей компоненты электромагнитного излучения, проходящего через образец (мутную среду), позволяющий определить средний размер и распределение рассеивающих частиц по размерам. Методом оптической спектроскопии (УФ-, видимая и ИК-области) и независимым методом оптической микроскопии исследованы суспензии вазелинового масла (ВМ), наполненные слюдой и BaSO<sub>4</sub> различных концентраций. С помощью этих методов определены средние размеры рассеивающих частиц и построены их кривые распределения по размерам для микросуспензий ВМ/слюда и ВМ/BaSO<sub>4</sub> с 4 и 5 % содержанием наполнителя. Средние размеры частиц наполнителя для двух суспензий, определенные независимыми методами, практически совпадают — 1.7 и 1.1 мкм. Спектроскопическим методом установлено, что с увеличением концентрации наполнителя из-за агрегации частиц их средний размер возрастает.

**Ключевые слова:** вазелиновое масло, частицы наполнителя, суспензия, мутная среда, УФ- и ИК-спектроскопия, морфология.

A spectroscopic method was proposed for studying the morphology of microsuspensions, based on the analysis of the scattering component of electromagnetic radiation passing through a sample (turbid medium), which makes it possible to determine the average size and distribution of scattering particles by size. By optical spectroscopy (UV, visible and IR spectral regions) and by an independent optical microscopy method suspensions of vaseline oil (VO) filled with mica and BaSO<sub>4</sub> of various concentrations were investigated. Using these methods, the average sizes of scattering particles were determined and their size distribution curves were plotted for microsuspensions of VO/mica and VO/BaSO<sub>4</sub> with 4 and 5% filler content, respectively. The average sizes of filler particles for two suspensions determined by independent methods, practically coincided and amounted to 1.7 and 1.1 μm, respectively. It was found by the spectroscopic method that with an increase in the concentration of the filler due to the aggregation of particles, their average size becomes larger.

**Keywords:** liquid paraffin, filler particles, suspension, turbid medium, UV and IR spectroscopy, morphology.

**Введение.** Суспензии широко применяются в химической и лакокрасочной промышленности, строительстве, медицине, в производстве керамики и пластмасс и др. Характеристика морфологии суспензий (определение средних размеров, распределения по размерам и формы частиц наполнителя в суспензии) имеет первостепенное значение, поскольку именно эти параметры определяют многие свойства, а следовательно, и области применения данных систем. Суспензии представляют собой дисперсную систему, в которой в роли дисперсионной среды выступает жидкость, а дисперсной фазы — твердое вещество [1]. В оптике суспензии характеризуются как “мутные” среды, поскольку в результате упругого рассеяния света на оптических неоднородностях (твердые частицы наполнителя)

## SPECTROSCOPIC METHOD FOR STUDYING THE MORPHOLOGY OF SUSPENSIONS

A. I. Markova<sup>1\*</sup>, S. D. Khizhnyak<sup>1</sup>, E. Ruehl<sup>2</sup>, P. M. Pakhomov<sup>1</sup> (<sup>1</sup> Tver' State University, Tver', Russia; e-mail: alenamarkova1992@gmail.com; <sup>2</sup> Free University of Berlin, Berlin, Germany)

происходит снижение их прозрачности [2]. Эффект снижения светопропускания называется экранированием. В зависимости от размера рассеивающих твердых частиц  $d$  в жидкой среде суспензии делят на грубые ( $d \geq 1$  мкм), тонкие ( $0.1 \leq d \leq 1$  мкм) и мути ( $d \leq 0.1$  мкм), в зависимости от концентрации дисперсной фазы — на разбавленные (взвеси) и концентрированные (пасты) [1]. В последнее время наряду с микросуспензиями ( $d \geq 0.5$  мкм) большое внимание уделяется исследованию наносуспензий ( $d \leq 200$  нм) [3, 4]. Следует отметить, что наносуспензии при длинах волн электромагнитного излучения  $< 200$  нм, отвечающих вакуумному УФ или мягкому рентгеновскому излучению, являются мутными (рассеивающими) средами в нанодиапазоне, а для микронного диапазона длин волн (видимая и ИК-области) прозрачными [4].

К мутным жидким средам помимо суспензий следует отнести эмульсии (капли жидкости в другой жидкости) и пены (в жидкости присутствуют пузырьки газа); к мутным твердым средам — пористые материалы (в твердой матрице находятся пустоты, заполненные газом или жидкостью) и композиты (в твердой матрице присутствуют частицы другого твердого наполнителя); газообразным мутным средам — туман и облака (воздух насыщен каплями жидкости), пыль (воздух наполнен твердыми частицами) [1]. В этих случаях за счет эффекта рассеяния света на частицах дисперсной фазы происходит снижение прозрачности.

Методы анализа морфологии мутной среды очень разнообразны, делятся на прямые, с помощью которых происходит определение непосредственно концентрации и размера рассеивающих частиц (микроскопия), и косвенные, которые позволяют измерить какой-либо параметр, например степень мутности среды, зависящий от концентрации и размера частиц (турбидиметрия, нефелометрия и др.). Большинство известных методов имеют свои недостатки: узкий диапазон измерений, сложность приготовления образцов, длительность эксперимента и др. В связи с этим необходимы разработка и развитие новых, современных, быстрых и эффективных методов для оценки морфологии суспензий и других мутных сред. При прохождении электромагнитного излучения через суспензию должно происходить существенное снижение светопропускания за счет упругого рассеяния света на частицах наполнителя, как и в случае других мутных сред (пористых или наполненных полимерных материалов, ксерогелей, эмульсий и др.) [5—14]. На этом принципе основан, например, метод нефелометрии [15]. Однако до сих пор для анализа морфологии суспензий не использован метод оптической спектроскопии, развиваемый нами для анализа строения различных мутных сред.

Цель настоящей работы — апробация и развитие предложенного ранее спектроскопического метода анализа морфологии суспензий, а именно среднего размера рассеивающих частиц наполнителя и их распределения по размерам.

**Эксперимент.** Для определения размера частиц приготовлены суспензии с различным содержанием наполнителя. Объекты исследования — суспензии на основе вазелинового масла (ВМ), наполненные слюдой, покрытой тонким слоем  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в концентрациях 4, 10, 20, 30, 40 и 50 мас.%, и  $\text{BaSO}_4$  с содержанием 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мас.%. ВМ часто используется для получения суспензий в качестве дисперсионной среды. Благодаря высокой плотности ВМ суспензия приобретает такое важное свойство, как стабильность.

Для получения однородной дисперсной системы оба компонента (матрица и наполнитель) перетирались в ступке в течение 5 мин при комнатной температуре. Образцы готовили при одинаковых условиях (температуре, времени и скорости перемешивания). Анализ среднего размера частиц наполнителя и их распределения по размерам осуществлялся с помощью разработанного ранее и развитого нами спектроскопического метода, суть которого заключается в выделении в спектре рассеивающей компоненты, связанной с ослаблением излучения, падающего на образец, за счет рассеяния на частицах наполнителя [7—11]. Максимальный коэффициент рассеяния достигается на длине волны излучения, совпадающей со средним диаметром рассеивающих частиц (дифракционное рассеяние  $d = \lambda$ ) и отвечающей точке перегиба в оптическом спектре. При переходе в область геометрического рассеяния (рассеяния Ми,  $d > \lambda$ ) или рэлеевского рассеяния ( $d < \lambda$ ) коэффициент рассеяния существенно снижается. Поэтому по длине волны, соответствующей точке перегиба в оптическом спектре, можно найти средний диаметр частиц [7—14]. Экспериментально установлено, что эффект рассеяния проявляется в спектре образца тем сильнее, чем больше различаются показатели преломления и плотности полимерной матрицы и наполнителя. Для ВМ показатель преломления 1.503, для слюды с тонким слоем  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ~1.800 и  $\text{BaSO}_4$  1.637 [16].

Для оценки размера частиц наполнителя методом ИК-спектроскопии образец суспензии ровным слоем помещен между окнами  $\text{CaF}_2$ . Спектры образцов зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Equinox 55 (Bruker, Германия) в режиме пропускания в диапазоне  $400\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ . Обработка спектральных данных осуществлена с помощью программ Opus и Origin. Электронные спектры суспензии получены на УФ-спектрометре Evolution Array (Thermo Scientific, США) в диапазоне  $200\text{--}1100\text{ нм}$  с использованием кварцевых окон. Для записи электронных спектров каплю суспензии сжимали между двумя кварцевыми окнами и помещали в кюветную камеру прибора. Размер частиц и их распределение по размерам оценивались независимым методом микроскопии на оптическом микроскопе Hyperion-1000 (Bruker, Германия). Исследуемую суспензию наносили на предметное стекло и сверху прижимали покровным стеклом, чтобы она не растекалась, равномерно распределилась на поверхности стекла и имела тонкий слой. Гистограммы распределения рассеивающих капель по размерам на основе микроснимков строили с использованием программы ImagePro.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены УФ- и ИК-спектры системы ВМ/слода. При совмещении этих спектров по оси абсцисс в одинаковом масштабе видно, что спектры в УФ- и видимом диапазонах являются продолжением ИК-спектров. Сдвиг УФ- и ИК-спектров по оси пропускания обусловлен трудностью подбора эквивалентных толщин образца для обоих методов. Частицы наполнителя дают эффект снижения светопропускания в образце за счет рассеяния падающего на них излучения. С увеличением концентрации наполнителя в матрице этот эффект проявляется сильнее. Наибольшее снижение светопропускания за счет рассеяния наблюдается в образце с концентрацией наполнителя 50 %. При этом характерная точка перегиба спектрального фона с ростом концентрации наполнителя смещается в сторону больших длин волн, что свидетельствует об агрегации частиц. В нашем случае перегиб спектрального фона [8, 9] наблюдается в оптическом диапазоне, что позволяет определить средний размер рассеивающих частиц.

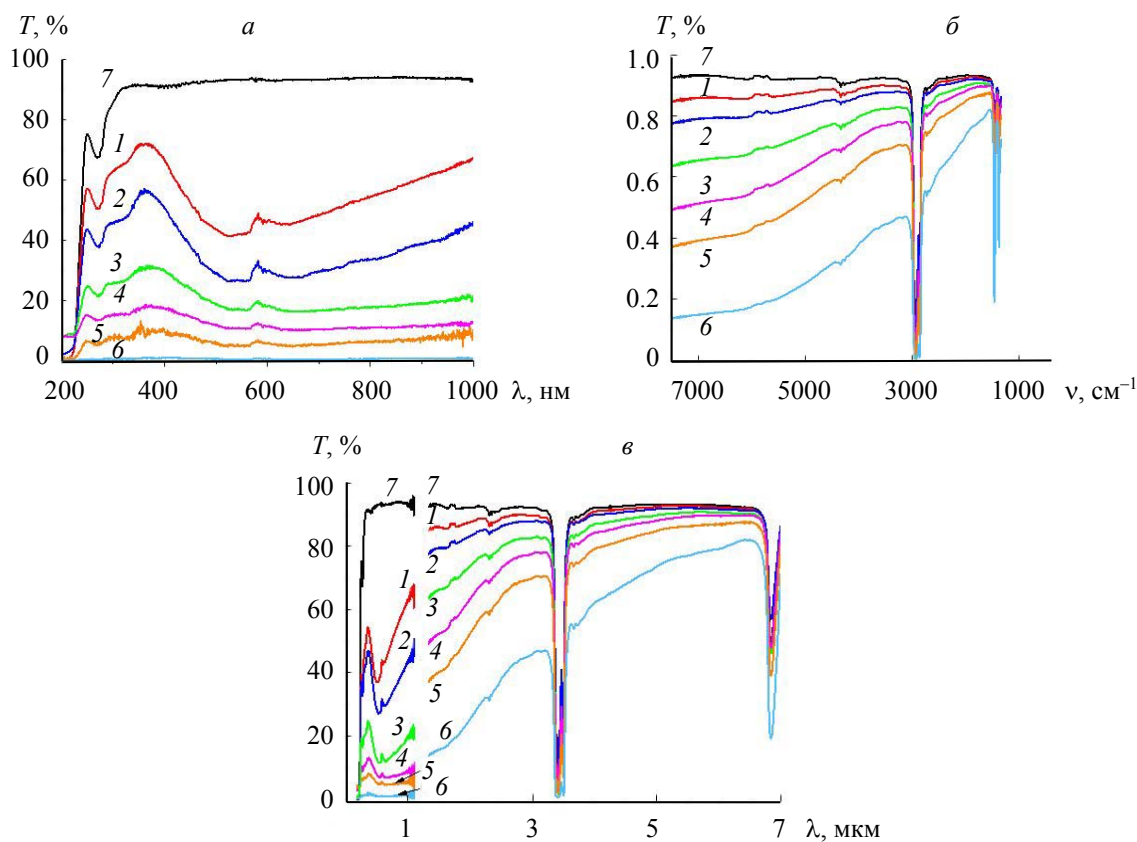


Рис. 1. УФ (а), ИК (б) и совмещенные УФ+ИК (в) спектры системы ВМ/слода с концентрациями наполнителя 4 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 % (6) и ВМ (7)

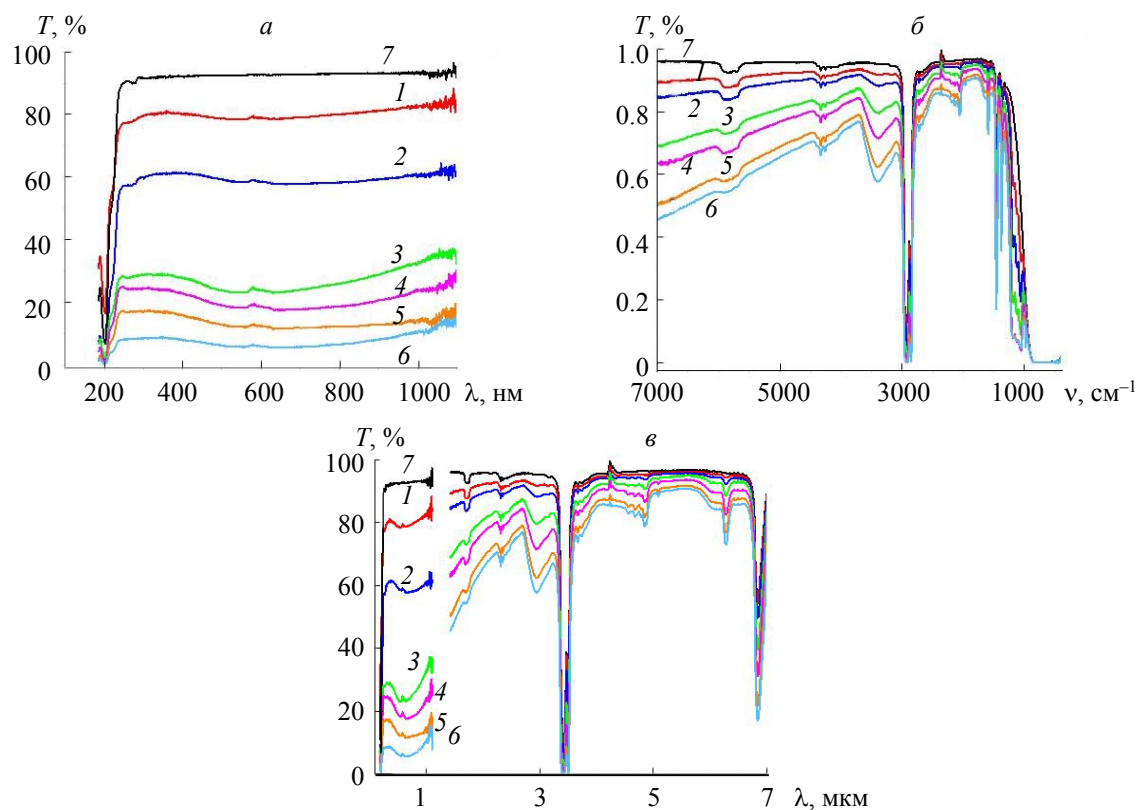


Рис. 2. УФ (а), ИК (б) и совмещенные УФ+ИК (в) спектры системы ВМ/ $\text{BaSO}_4$  с концентрациями наполнителя 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 % (6) и ВМ (7)

На рис. 2 представлены УФ- и ИК-спектры суспензии ВМ/ $\text{BaSO}_4$ . Для данной суспензии, как и в первом случае, с увеличением концентрации наполнителя возрастает эффект рассеяния и происходит агрегация частиц. Однако точка характерного перегиба несколько сдвигается в сторону меньших длин волн по сравнению с первым случаем, что свидетельствует о меньшем среднем размере рассеивающих частиц.

На рис. 3 представлены микрофотографии суспензий ВМ/4 % слюда (б) и ВМ/5 %  $\text{BaSO}_4$  (г). Видны частички твердого наполнителя различных размеров в прозрачной матрице ВМ. Результаты математической обработки данных микроснимков демонстрируют гистограммы на рис. 3 для систем ВМ/слюда и ВМ/ $\text{BaSO}_4$ . Средний размер частиц наполнителя для суспензий ВМ/слюда  $\sim 1.7$  мкм, ВМ/ $\text{BaSO}_4$   $\sim 1.1$  мкм.

На рис. 4, а представлены гистограмма (данные оптической микроскопии рис. 3, б) и кривые распределения (полученные обработкой объединенного спектра на рис. 1, в) частиц слюды в ВМ. Видно, что максимум кривой распределения приходится на ИК-диапазон, а распределение, основанное на данных УФ-спектроскопии, показывает возрастающую кривую, не достигающую до максимума. Сравнивая данные оптической микроскопии (рис. 3, б) и оптической спектроскопии (рис. 1, в), можно сделать вывод, что размеры частиц наполнителя, определенные двумя независимыми методами, хорошо согласуются и составляют  $d \sim 1.7$  мкм. Гистограмма (данные оптической микроскопии рис. 3, г) и распределение частиц  $\text{BaSO}_4$  в ВМ, полученное на основе спектроскопических данных рис. 2, в, представлены на рис. 4, б. Видно, что максимумы кривых распределения частиц по размерам для обоих методов также совпадают, но находятся в промежутке между граничными возможностями используемых УФ- и ИК-спектрометров. В УФ- и видимой областях проявляется ниспадающая ветвь кривой распределения частиц по размерам, в ИК-области — возрастающая, не достигающая до максимума. Анализируя спектроскопические данные, можно заключить, что максимум кривой распределения находится в диапазоне 1.0—1.4 мкм. По данным оптической микроскопии (рис. 3, г), средний размер частиц  $\text{BaSO}_4$   $d \sim 1.1$  мкм, что хорошо согласуется с результатами спектроскопического метода.

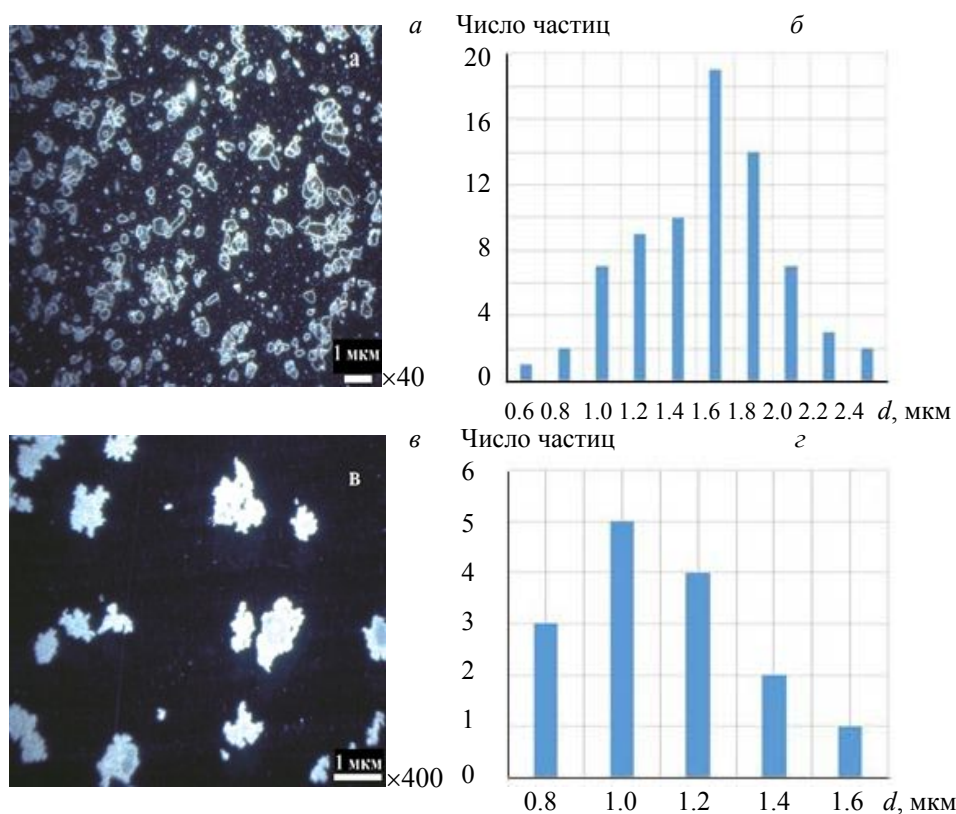


Рис. 3. Фотографии микроснимков суспензий на основе ВМ с наполнителями слюда 4 % (а) и BaSO<sub>4</sub> 5 % (в); гистограмма распределения твердого наполнителя в системе ВМ/слюда (б) и ВМ/BaSO<sub>4</sub> (г)

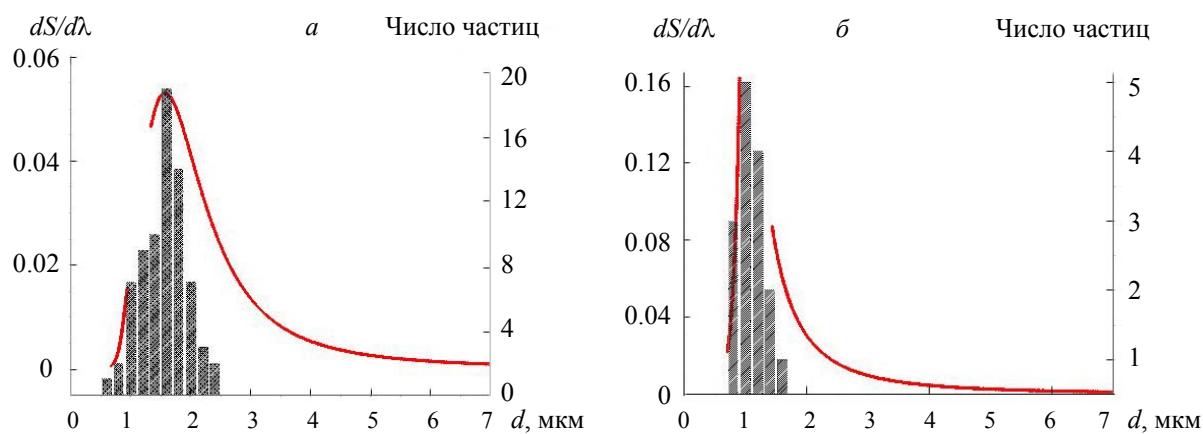


Рис. 4. Сопоставление данных оптической микроскопии (рис. 3, а, б) и распределения частиц слюды 4 % (а) и BaSO<sub>4</sub> 5 % (б) в ВМ, полученные обработкой объединенных спектров (рис. 1, в, рис. 2, в)

**Закключение.** Предлагаемый спектроскопический метод в оптическом диапазоне длин волн позволяет оценить средний размер рассеивающих частиц в суспензии и их распределение по размерам, что подтверждено независимым методом оптической микроскопии. Использование спектроскопического метода открывает новые возможности для изучения морфологии суспензий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Германо-Российского междисциплинарного научного центра G-RISC (проект № L-2021a-1\_d) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

- 
- [1] **С. С. Воюцкий.** Курс коллоидной химии, Москва, Химия (1976)
- [2] **К. С. Шифрин.** Рассеяние света в мутной среде, Москва–Ленинград, Гостехиздат (1951)
- [3] **Xiaotun Liu, Nyalaliska W. Utomo, Qing Zhao, Jingxu Zheng, Duhan Zhang, Lynden A. Archer.** *Macromolecules*, **54**, N 1 (2021) 426—439
- [4] **Xianglei He, Yuan Pu, Jie-Xin Wang, Dan Wang, Jian-Feng Chen.** *Langmuir*, **37**, N 8 (2021) 2707—2713
- [5] **P. M. Pakhomov, E. V. Kruglova, S. D. Khizhnyak.** *Polymer. Sci.*, **42B**, N 5-6 (2000) 169—174
- [6] **P. M. Pakhomov, M. N. Malanin, E. V. Kruglova, S. D. Khizhnyak.** *Polymer. Sci.*, **43B**, N 3-4 (2001) 120—123
- [7] **P. M. Pakhomov, M. N. Malanin, S. D. Khizhnyak.** *Polymer. Sci.*, **47B**, N 5-6 (2005) 194—199
- [8] **S. D. Khizhnyak, M. N. Malanin, K.-J. Eichhorn, P. M. Pakhomov.** *Polymer. Sci.*, **50B**, N 5-6 (2008) 158—164
- [9] **P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, S. Yu. Zharov, K.-J. Eichhorn.** *Fibre Chem.*, **40**, N 3 (2008) 253—265
- [10] **P. M. Pakhomov, M. N. Malanin, Yu. N. Mikhailova, S. D. Khizhnyak.** *Polymer. Sci.*, **51A**, N 2 (2009) 195—200
- [11] **P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, M. N. Malanin.** In: *Polymeric Materials, Transworld Research Network, Kerala (India)* (2009) 50—70
- [12] **V. E. Sitnikova, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov.** *Russ. J. Appl. Chem.*, **87**, N 6 (2014) 810—817
- [13] **П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, В. Е. Ситникова.** *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 5 (2017) 780—785
- [14] **П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, В. Е. Ситникова.** *J. Appl. Spectr.*, **84**, N 5 (2017) 837—842
- [15] **А. И. Маркова, М. В. Ярусов, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов.** *Журн. прикл. спектр.*, **87**, № 6 (2020) 880—885 [A. I. Markova, M. V. Yarusov, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov. *J. Appl. Spectr.*, **87**, N 6 (2020) 1012—1017]
- [16] **J. P. Kratochvil.** *Analyt. Chem.*, **38**, N 2 (1966) 517—526
- [17] **К. П. Мищенко, А. А. Равдель.** Краткий справочник физико-химических величин, Химия, Ленинград (1974)