

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН**

А. И. Маркова<sup>1\*</sup>, И. А. Григорьева<sup>2</sup>, А. И. Иванова<sup>1</sup>,  
С. Д. Хижняк<sup>1</sup>, Е. Ruehl<sup>3</sup>, П. М. Пахомов<sup>1</sup>

УДК 541.64:593.199

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-348-353>

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

e-mail: [alenamarkova1992@gmail.com](mailto:alenamarkova1992@gmail.com)

<sup>2</sup> Эрмитаж, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Свободный университет Берлина, Берлин, Германия

(Поступила 8 февраля 2022)

Методами УФ-, ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология трековых мембран на основе полиэтилентерефталата и полипропилена с различными диаметрами треков и их поверхностной плотностью. С помощью СЭМ построены кривые распределения числа треков в зависимости от их среднего размера (диаметра). Аналогичные кривые распределения получены с помощью методов УФ- и ИК-спектроскопии. Установлено хорошее согласие между данными независимых методов оптической спектроскопии и СЭМ. Показано, что с ростом поверхностной плотности треков фоновое упругое рассеяние в КР-спектрах возрастает по линейному закону. Эффект в КР-спектрах предложено использовать для оценки поверхностной плотности треков полимерных трековых мембран.

**Ключевые слова:** полимерные трековые мембраны; УФ-, ИК- и КР-спектроскопия; сканирующая электронная микроскопия; диаметр треков; поверхностная плотность треков.

The morphology of track membranes based on polyethylene terephthalate and polypropylene with different track diameters and their surface densities were studied by UV, IR, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The SEM method was used to plot the distribution curves of the number of tracks depending on their average size (diameter). Similar distribution curves were obtained using UV and IR spectroscopy. Good agreement was found between the data of independent methods of optical spectroscopy and SEM. It is shown that with an increase in the surface density of tracks, the background elastic scattering in the Raman spectra increases linearly. It is proposed to use the observed effect in the Raman spectra to estimate the surface track density of polymer track membranes.

**Keywords:** polymer track membranes, UV, IR and Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, track diameter, surface track density.

**Введение.** В настоящее время большое внимание уделяется получению и изучению новых полимерных материалов с уникальными свойствами — суперсорбентов, композитов, сверхпрочных волокон и др. Поскольку конечные свойства материала существенно зависят от его строения, важна разработка новых методов и подходов для изучения их строения. На протяжении 20 лет нами разрабатывается спектроскопический подход для изучения морфологии полимерных пористых и наполненных материалов (трековых мембран, ксерогелей, композитов, смесей), эмульсий, суспензий и др. [1—12].

**USE OF SPECTROSCOPIC METHODS FOR STUDYING MORPHOLOGY OF POLYMER  
TRACK MEMBRANES**

A. I. Markova<sup>1\*</sup>, I. A. Grigoreva<sup>2</sup>, A. I. Ivanova<sup>1</sup>, S. D. Khizhnyak<sup>1</sup>, E. Ruehl<sup>3</sup>, P. M. Pakhomov<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup> Tver State University, Tver, Russia; e-mail: [alenamarkova1992@gmail.com](mailto:alenamarkova1992@gmail.com); <sup>2</sup> Hermitage, St. Petersburg, Russia; <sup>3</sup> Free University of Berlin, Berlin, Germany)

Эти материалы являются рассеивающими или “мутными” средами. Для таких объектов при прохождении через них электромагнитного излучения существенное снижение светопропускания происходит за счет упругого рассеяния света на рассеивающих частицах (порах, частицах наполнителя, каплях и др.). Выделение и анализ рассеивающей компоненты в УФ- и ИК-спектрах образца позволяет оценить общую пористость или степень наполнения полимерного образца, средний размер рассеивающей частицы и распределение частиц по их размерам, анизодиаметрию рассеивающих частиц и их ориентацию в полимерной матрице. Эти характеристики в значительной степени определяют такие конечные свойства полимерных материалов, как их сорбция, прочность, электропроводность и др.

В настоящей работе продемонстрирована возможность использования оптической спектроскопии (УФ и ИК) для анализа размера рассеивающих частиц в широком диапазоне от 200 нм до 200 мкм [9]. Преимущество спектроскопических методов заключается в возможности быстрого получения информации о характере рассеивающих частиц в объеме образца. Кроме того, эти методы являются неразрушающими. Представляет также интерес выяснение возможности использования спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) для анализа рассеивающих объектов. Известно, что методы КР- и ИК-спектроскопии являются взаимодополняющими и активно используются для качественного и количественного спектрального анализа. КР, или неупругое рассеяние света, также является характеристическим, т. е. различным колеблющимся химическим группировкам соответствуют свои частотные сдвиги [13]. Установлено [14—17], что при изучении полимерных “мутных” сред методом КР-спектроскопии наблюдается повышение общего фона рассеяния, которое относят к упругому рэлеевскому, или резонансному рэлеевскому рассеянию света. В работе [8] метод КР-спектроскопии впервые использован для анализа морфологии полимерных материалов путем извлечения из спектра КР упругой рассеивающей компоненты.

Цель настоящей работы — использование методов УФ-, ИК- и КР-спектроскопии для изучения морфологии полимерных трековых мембран.

**Эксперимент.** Полимерные трековые мембраны на основе пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полипропилена (ПП) с различными диаметром треков и их концентрацией получены путем облучения полимерной пленки ускоренными на циклотроне тяжелыми ионами ксенона и последующего ее травления в КОН (лаборатория ядерных реакций в Объединенном институте ядерных реакций, г. Дубна). В результате получена мембрана со сквозными каналами (треками) цилиндрической формы и заданным диаметром трека или сквозных каналов  $d$  и поверхностной плотностью  $S$  [18, 19]. Характеристики исследуемых методами УФ-, ИК-Фурье- и КР-спектроскопии трековых мембран представлены в табл. 1.

**Т а б л и ц а 1. Характеристики трековых мембран**

| Материал мембраны | Толщина мембран, мкм | $d$ , мкм | $\langle d \rangle$ по данным СЭМ, мкм | $S$ , % | $\langle d \rangle$ по данным ИК- и УФ-спектроскопии, мкм |
|-------------------|----------------------|-----------|--|---------|---|
| ПЭТФ              | 20                   | 2.0       | —                                      | 3.15    | —   |
| ПЭТФ              | 20                   | 2.0       | 2.29                                   | 14.38   | —   |
| ПЭТФ              | 10                   | 0.25      | 0.36                                   | 40.69   | 0.31  |
| ПП                | 10                   | 0.2       | 0.28                                   | 10.20   | 1.1   |
| ПП                | 10                   | 0.4       | 0.50                                   | 38.18   | 1.3   |

Электронные спектры пропускания пленок в УФ- и видимом диапазонах (200—1100 нм) зарегистрированы на УФ-спектрометре Evolution Array (Thermo Scientific, США), ИК-спектры в режиме пропускания в диапазоне 400—7000 см<sup>-1</sup> — на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) с разрешением 2 см<sup>-1</sup>, КР-спектры в диапазоне 400—4000 см<sup>-1</sup> — на КР-Фурье-спектрометре MultiRam (Bruker, Германия), оснащенном тремя лазерами с длинами волн 532, 785 и 1064 нм. Морфологию поверхности трековых мембран характеризовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 6610LV. Анализ среднего диаметра пор (треков) и их распределения по размерам осуществляли в соответствии с методикой Image Pro Plus [4, 5].

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1, *a* и *б* представлены совмещенные УФ- и ИК-спектры пропускания для монолитной пленки и трековых мембран ПЭТФ и ПП. Синусоидальное поведение фона на спектрах (особенно для монолитной пленки) обусловлено интерференцией падающего излу-

чения от плоскопараллельной пленки ПЭТФ [20]. Показано, что чем больше диаметр трека в полимерной мембране, тем больше характерный фоновый “перегиб” [4] сдвигается в сторону меньших волновых чисел или больших длин волн.

Рассмотрим влияние диаметра трека и степени пористости образца на характер спектров КР трековых мембран ПЭТФ и ПП (рис. 1, *в* и *г*). Из КР-спектров видно, что наличие треков в полимерной мембране ведет к повышению фона. С ростом поверхностной пористости трековой мембраны повышается фон КР-спектра по сравнению со спектром монолитной пленки. Можно предположить, что повышение фона обусловлено наложением упругого рассеяния от треков на характеристическое неупругое КР от колеблющихся группировок полимера.

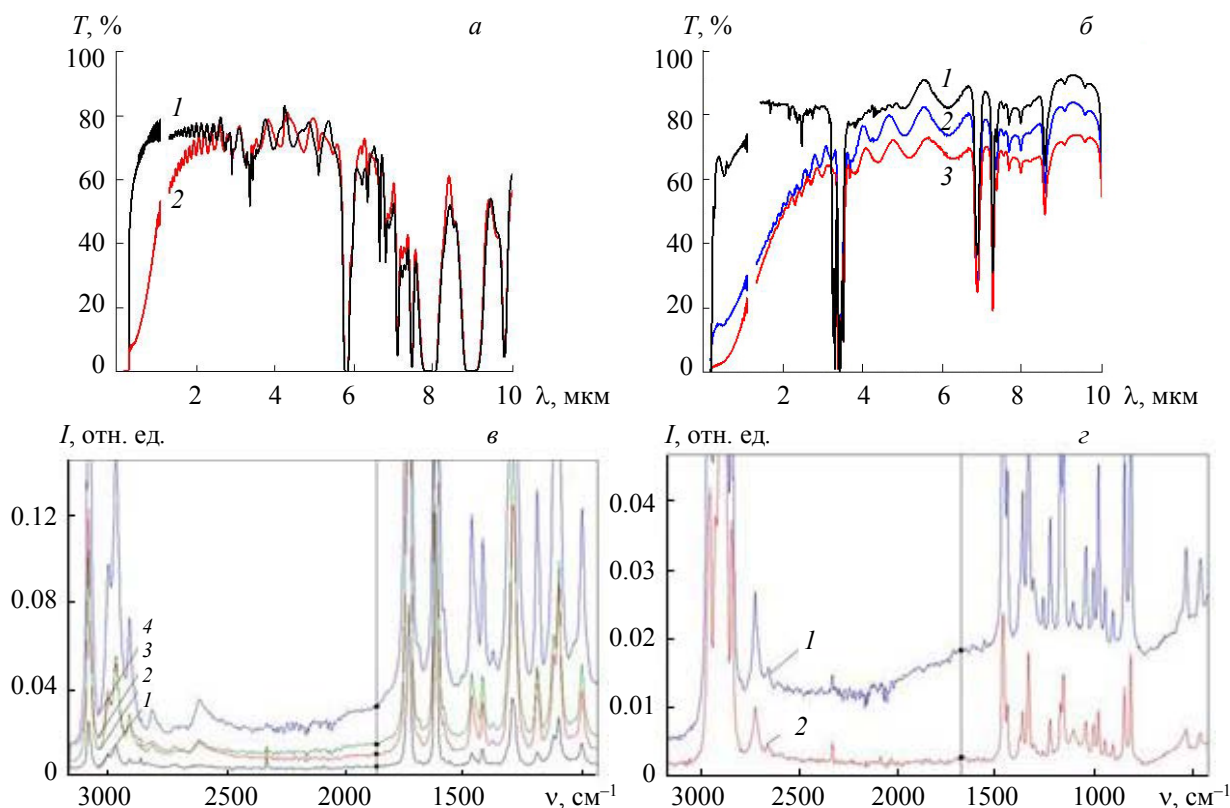


Рис. 1. УФ- и ИК-спектры: *а* — для монолитной пленки ПЭТФ (1) и трековых мембран ПЭТФ с  $d = 0.25$  (2); *б* — для монолитной пленки ПП (1), трековых мембран ПП с  $d = 0.2$  (2) и  $0.4$  мкм (3); *в* — КР-спектры для монолитной пленки (1) и трековых мембран ПЭТФ с  $d = 2.0$  мкм и  $S = 3.15$  % (2),  $d = 0.36$  мкм и  $S = 40.60$  % (3),  $d = 2.0$  мкм и  $S = 14.38$  % (4); *г* — КР-спектры для трековых мембран ПП с  $d = 0.4$  мкм и  $S = 38.18$  % (1) и  $d = 0.2$  мкм и  $S = 10.20$  % (2)

На рис. 2 представлены СЭМ-микрофотографии поверхности трековых мембран ПЭТФ и ПП с различными диаметром треков или сквозных каналов ( $d$ ) и их поверхностной плотностью ( $S$ ). Видно, что индивидуальные треки часто объединяются в кластеры из двух, трех и более треков. Рассматриваемый эффект должен привести к возрастанию среднего диаметра трека  $\langle d \rangle$  по сравнению с указанным производителем значением  $d$ . Исключение составляет случай мембраны ПЭТФ (рис. 2, *а*), в которой не обнаружено наложения треков друг на друга.

На рис. 3 представлены гистограммы (данные СЭМ, рис. 2, *в*—*д*) и кривые распределения (полученные обработкой объединенного спектра на рис. 1 *а*, *б*) трековых мембран, описывающие распределение числа треков (пор) по размерам (диаметрам треков). Минимальный диаметр трека отвечает значению, приведенному производителем (табл. 1). В результате объединения треков (двух, трех и т. д.) увеличиваются средние значения диаметра и наблюдается значительный разброс значений диаметра по размерам (рис. 3). Из рис. 3 оценены значения  $\langle d \rangle$ . Поверхностная плотность трековых мембран  $S$  (%) рассчитана на основе рис. 2:

$$S = \Sigma(S_k n_k / S_0) 100 \%,$$

где  $S_k$  — площадь кластера, объединяющего площади одного, двух, трех и более треков;  $S_0$  — площадь рассматриваемого участка трековой мембраны;  $n_k$  — количество кластеров, состоящих из одного, двух, трех и более треков. Значения  $\langle d \rangle$  и  $S$  для исследуемых трековых мембран, полученные на основании рис. 1 и 2, представлены в табл. 1.

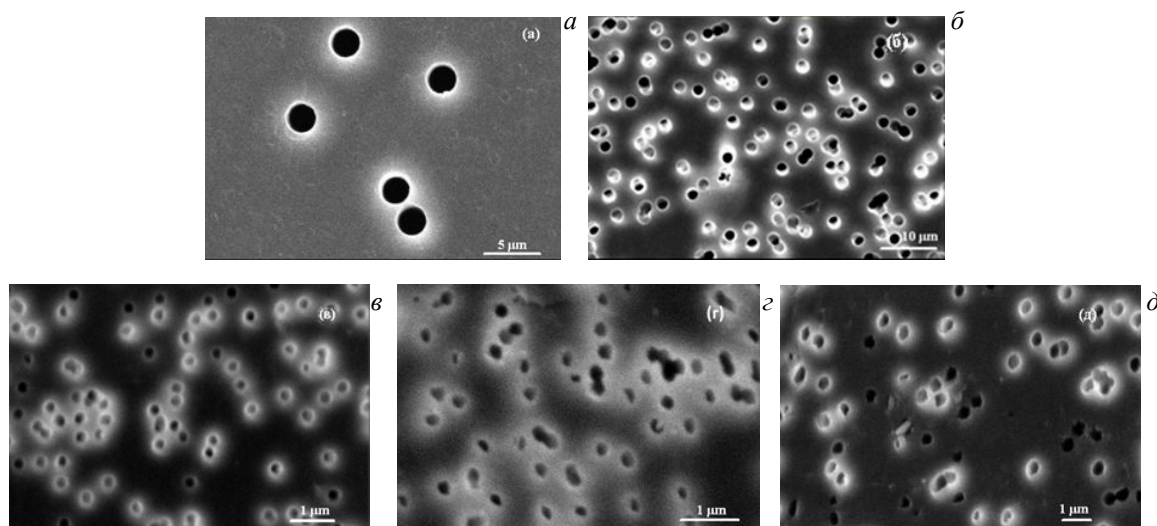


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности трековых мембран ПЭТФ с  $d = 2.0$  мкм и  $S = 3.15$  % (а);  $d = 2.0$  мкм и  $S = 14.38$  % (б);  $d = 0.25$  мкм и  $S = 40.60$  %, а также для трековых мембран ПП с  $d = 0.2$  мкм и  $S = 10.20$  % (в);  $d = 0.4$  мкм и  $S = 38.18$  % (г)

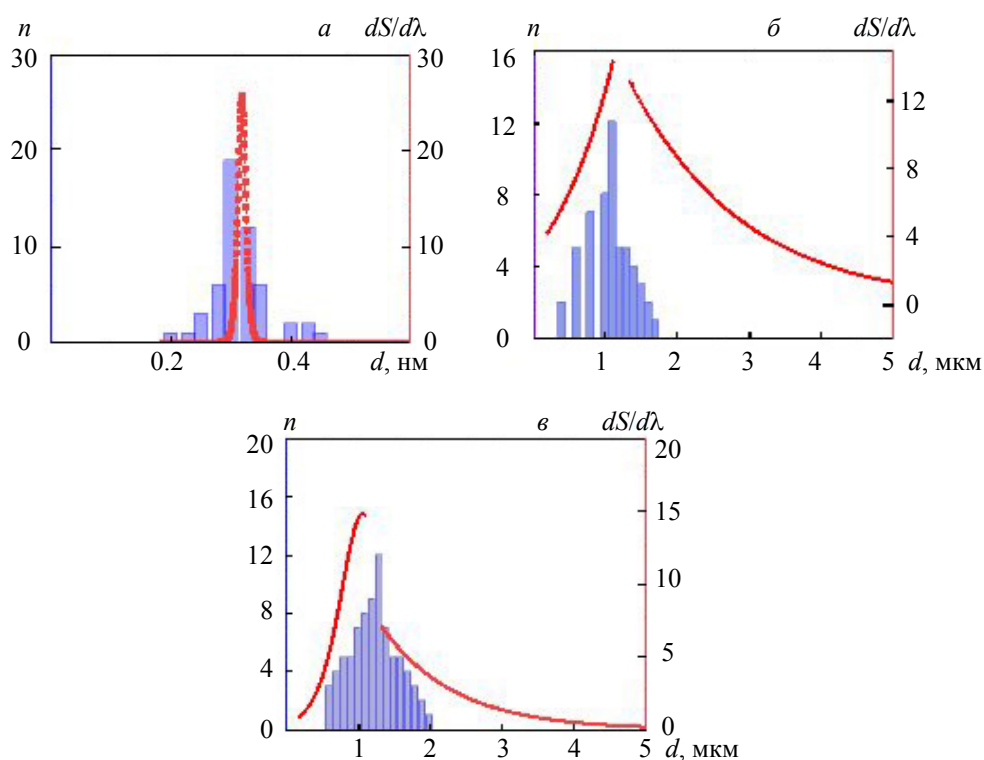


Рис. 3. Сопоставление гистограмм, полученных на основе данных СЭМ (рис. 2, в—г), и распределений числа треков по размерам ПЭТФ с  $d = 0.25$  мкм (а) и ПП с  $d = 0.2$  мкм (б),  $d = 0.4$  мкм (в), полученных на основе данных рис. 1, а, б

Для нахождения среднего диаметра рассеивающих треков и их распределения по размерам использован спектроскопический метод [4, 5, 9]. В случае, когда размер рассеивающих частиц (пор, треков или частиц наполнителя)  $d$  совпадает с длиной волны  $\lambda$  падающего на образец излучения, происходит существенное снижение светопропускания и в оптическом диапазоне УФ-, видимой и ИК-областей наблюдается характерный “перегиб”. Определение среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам основаны на принципе резонанса: коэффициент рассеяния в случае дифракционного рассеяния ( $d \approx \lambda$ ) существенно больше, чем для случая рэлеевского рассеяния ( $\lambda \gg d$ ), малые рассеивающие частицы или рассеяния Ми ( $\lambda \ll d$ ), крупные рассеивающие частицы, где действуют законы геометрической оптики. При этом положение максимума, отвечающее точке перегиба на кривой рассеяния, соответствует среднему размеру трека, а высота максимума или интегральная площадь пропорциональна концентрации рассеивающих частиц и их размеру. На практике кривые распределения рассеивающих частиц по размерам получают следующим образом. В режиме пропускания регистрируют спектр трековой мембраны в УФ-, видимой и ИК-областях и выделяют в нем компоненту, связанную с рассеянием на треках, вычитанием спектра трековой мембраны из спектра монолитной пленки. Полученный спектр вычитания дифференцируют по длине волны и получают кривую распределения рассеивающих частиц (треков) по размерам.

Кривые распределения числа треков по размерам для трековых мембран ПЭТФ и ПП с различными диаметрами треков, полученные спектроскопическим методом, представлены на рис. 3. Видно, что средний диаметр трека, определенный с помощью спектроскопического метода и СЭМ, несколько выше значения, заявленного производителем. Обнаруженную разницу следует объяснить наличием кластеров из объединенных треков, а также увеличением сечения рассеяния за счет расположения треков не перпендикулярно к поверхности пленки, а под некоторым углом. В методе СЭМ такой эффект учесть трудно, так как анализируется поверхность образца, а в ИК-спектроскопии вклад в  $\langle d \rangle$  дают как поверхность, так и объем образца.

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности упругого рассеяния ( $I$ ) в относительных единицах от поверхностной плотности пор ( $S$ ) для мембран ПЭТФ и ПП. Для КР-спектров  $I$  находили для частотной области, где отсутствуют характеристические частотные сдвиги (полосы КР), обусловленные неупругим рассеянием, как показано на рис. 1, в, г. Зависимости  $I(S)$  интенсивности упругого рассеяния от  $S$  для мембран, изготовленных из ПЭТФ и ПП, линейные, однако их наклоны для разных полимеров различаются, что обусловлено различием показателей преломления и плотностей этих полимеров и сказывается на интенсивности упругого рассеяния. Отметим, что линейная зависимость для каждого полимера носит универсальный характер и определяется главным образом поверхностной плотностью треков. Полученные линейные зависимости могут быть использованы в качестве градуировки для решения обратной задачи — оценки поверхностной плотности треков по спектру КР трековой мембраны. Для использования КР-спектроскопии с целью оценки среднего диаметра треков и их распределения по размерам, как в случае УФ- и ИК-спектроскопии [4, 6, 11, 12], требуются дальнейшие исследования.

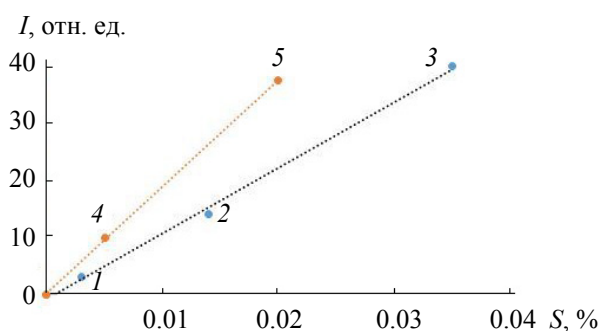


Рис. 4. Зависимости интенсивности упругого рассеяния от поверхностной плотности треков для мембраны ПЭТФ с  $d = 2.0$  мкм  $S = 3.15$  (1), 14.38 (2), 40.60 % (3) и мембраны ПП с  $d = 0.2$  мкм и  $S = 10.20$  % (4),  $d = 0.4$  мкм и  $S = 38.18$  % (5), полученные на основе данных рис. 1 в, г

**Заключение.** На примере полимерных трековых мембран показано, что метод КР-спектроскопии может использоваться для изучения морфологии “мутных” сред.

Авторы выражают благодарность Л. И. Кравец за любезно предоставленные образцы трековых мембран.

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] П. М. Пахомов, Е. В. Круглова, С. Д. Хижняк. *Высокомолек. соед.*, **42Б**, № 6 (2000) 1081—1086
- [2] П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, Е. В. Круглова, С. Д. Хижняк. *Высокомолек. соед.*, **43Б**, № 4 (2001) 764—768
- [3] П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, М. Н. Маланин, Ю. Н. Михайлова. *Зав. лаб.*, **68**, № 5 (2002) 31—33
- [4] П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк. *Высокомолек. соед.*, **47Б**, № 6 (2005) 1066—1072
- [5] М. Н. Маланин. *Спектроскопическое изучение пористости полимеров*, дис. ... канд. хим. наук, Тверь, ТвГУ (2007)
- [6] С. Д. Хижняк, М. Н. Маланин, К.-Ж. Eichhorn, П. М. Пахомов. *Высокомолек. соед.*, **50Б**, № 6 (2008) 1116—1123
- [7] П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, С. Ю. Жаров, К.-Ж. Eichhorn. *Хим. волокна*, № 3 (2008) 63—71
- [8] В. Е. Ситникова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов. *Euror. Res.*, **63**, N 11-2 (2013) 2666—2674
- [9] В. Е. Ситникова. *Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем*, дис. ... канд. хим. наук, Тверь, ТвГУ (2015)
- [10] П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, В. Е. Ситникова. *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 5 (2017) 780—785 [P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, V. E. Sitnikova. *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 837—842]
- [11] А. И. Маркова, М. В. Ярусов, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов. *Журн. прикл. спектр.*, **87**, № 6 (2020) 887—892 [A. I. Markova, M. V. Yarusov, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 1012—1017]
- [12] А. И. Маркова, С. Д. Хижняк, Е. Ruehl, П. М. Пахомов. *Журн. прикл. спектр.*, **88**, № 4 (2021) 563—568 [A. I. Markova, S. D. Khizhnyak, E. Ruehl, P. M. Pakhomov. *J. Appl. Spectr.*, **88** (2021) 744—748]
- [13] М. М. Сушинский. *Комбинационное рассеяние света и строение вещества*, Москва, Наука (1981)
- [14] Y. Badr, M. A. Mahmoud. *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 3947—3953
- [15] H. Ikeda, Sh. Fujino. *J. Minerals Mater. Character. Eng.*, N 5 (2017) 107—117
- [16] V. Vlčkova, X. J. Gu, M. Moscovits. *J. Phys. Chem.*, **101** (1997) 1588—1593
- [17] S. Rastogi, J. G. P. Goossens, P. J. Lemstra. *Macromolecules*, **31** (1998) 2983—2998
- [18] Г. Н. Флеров, В. С. Барашенков. *Успехи физ. наук*, **114**, № 2 (1974) 351—373
- [19] Л. И. Кравец, С. Н. Дмитриев, П. Ю. Апель. *ХВЭ*, **3**, № 2 (1997) 108—113
- [20] П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк. *Спектроскопия полимеров*, Тверь, ТвГУ (2010)