SEPTEMBER — OCTOBER 2017

МЕТОДЫ ИК СПЕКТРОСКОПИИ В АНАЛИЗЕ СТРОЕНИЯ РАССЕИВАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ **

П. М. Пахомов*, С. Д. Хижняк, В. Е. Ситникова

УДК 543.42:541.64

Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35, Россия; e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

(Поступила 13 декабря 2016)

Предложен эффективный спектроскопический метод оценки степени наполнения (пористости) полимерных материалов, среднего размера и распределения рассеивающих частиц наполнителя по размерам внутри полимерной матрицы, их анизометрии и степени ориентации. Полученные спектральные данные хорошо согласуются с результатами методов оптической и электронной микроскопии.

Ключевые слова: полимерные пористые и наполненные пленки, упругое рассеяние, ИК спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия.

An effective spectroscopic method for estimating the degree of filling (porosity) of polymeric materials, the average size and the size distribution of the scattering particles of the filler within the polymer matrix, their anisometry and the degree of orientation is proposed. The obtained spectral data are in good agreement with the results of optical and electron microscopy methods.

Keywords: polymeric porous and filled films, elastic scattering, IR spectroscopy, optical and electron microscopy.

Введение. В настоящее время производство различных полимерных материалов неуклонно нарастает. Для придания таким материалам необходимых механических, термических, электрических, диффузионных, сорбционных и других свойств в полимерную матрицу часто вводят частицы наполнителей (органической и неорганической природы) или создают различные поры [1—6]. В зависимости от концентрации и размера частиц наполнителя или пор, их распределения в пространстве и геометрической формы, а в случае анизометричных (анизодиаметричных) частиц — их ориентации в полимерной матрице можно существенно варьировать указанные свойства. К таким наполненным и пористым материалам можно отнести полимерные композиты, смеси, мембраны и др. Для характеристики строения частиц наполнителя и пор в полимерной матрице существует большое число экспериментальных методов, но каждый из них имеет свои недостатки и преимущества [7]. Наиболее распространенными методами являются оптическая и электронная микроскопия. Основной недостаток этих методов — необходимость делать сколы или срезы с образца, чтобы анализировать строение его объемной части. Разработанный нами ранее [8—14] спектроскопический метод лишен данного недостатка. Кроме того, он сравнительно прост, доступен и эффективен.

Цель настоящей работы — использование указанного метода при изучении строения сильно рассеивающих (или мутных) сред, рассмотрение новых возможностей при оценке геометрической формы рассеивающих частиц и их ориентации внутри полимерной матрицы, а также демонстрация применимости данного подхода на отдельных примерах.

IR SPECTROSCOPY METHOD FOR THE ANALYZE OF THE POLYMERIC SCATTERING MATERIALS

P. M. Pakhomov^{*}, **S. D. Khizhnyak**, **V. E. Sitnikova** (*Tver State University*, *35 Sadovy Per.*, *Tver*, *170002*, *Russia*; *e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru*)

** Доложено на XXV съезде по спектроскопии, 3—7 октября 2016 г., г. Троицк, Россия.

Объекты и методы исследования. Объекты исследований — трековые мембраны на основе пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) производства Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна, Россия) с диаметром сквозных каналов от 0.3 до 10.0 мкм. Перфорированные пленки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) со средним диаметром сквозного отверстия 113 мкм получены прокалыванием пленки с помощью тонкой швейной иглы. Пористые пленки полистирола (ПС) на подложке из полипропилена (ПП) со средним диаметром сфероидных пор ~3 мкм, приготовленные по технологии [15], предоставлены Исследовательским институтом г. Ариэль, Израиль. Исследованы также полимерные композиты с наполнителями различной природы (TiO₂, тальк и углеродные нановолокна (УНВ)) и полимерные смеси с матрицей на основе ПС, наполненной частицами политетрафторэтилена (ПТФЭ). УНВ газофазного синтеза марки VGCF-H (Showa Denko, Япония) имели среднюю длину 5 мкм и диаметр 150 нм. Пленки полимерных композитов и смесей получены через расплав в двухшнековом экструдере DSM 15 при скорости вращения 100 об/мин, времени перемешивания 5 мин и последующей экструзии через щелевую фильеру с зазором 0.4 мм и шириной 30 мм. Толщина анализируемых пленок композитов и смесей 10—30 мкм.

ИК спектры зарегистрированы на ИК-фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker) в режиме пропускания в диапазоне 7000—400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Для оценки анизометрии рассеивающих частиц внутри полимерной матрицы пленки поворачивали внутри кюветной камеры прибора относительно трех координатных осей на угол 360° с шагом 10° и по изменению интенсивности рассеянного ИК излучения, проходящего через образец, оценивали анизометрию.

Определение общей пористости и степени наполнения образца. Для нахождения общей пористости (свободного объема) или степени наполнения анализируется поглощательная компонента экстинкции ε_A [11]. Общую толщину пористой или наполненной полимерной пленки l можно представить как сумму оптических длин путей, проходимых в материале полимерной матрицы l_M и наполнителя (или порового пространства) l_H : $l = l_M + l_H$. Таким образом, с увеличением пористости или степени наполнения в полимерном образце для одной и той же толщины уменьшается содержание полимера в пленке. Для оценки пористости или степени наполнения можно использовать любую ИК полосу поглощения достаточной интенсивности. Сравнивая между собой экстинкцию монолитного (ε_A^{0}) и наполненного (пористого) (ε_A) образцов одинаковой толщины, степень наполнения (пористости) α легко рассчитать по формуле [8, 13]:

$$\alpha = \left[(\varepsilon_A^{\ 0} - \varepsilon_A) / \varepsilon_A^{\ 0} \right] \cdot 100\%. \tag{1}$$

Для установления количественной корреляции между пористостью и долей поглощенного излучения из монолитной пленки ПЭНП с помощью острой металлической иглы изготовлены перфорированные пленки с различным числом сквозных отверстий или поверхностной пористостью $C = (NS_0/S) \cdot 100$ %, где N — число отверстий (сквозных пор); S_0 — площадь одной поры; S — единица площади поверхности пленки [11]. На рис. 1, *а* представлены ИК спектры перфорированных пленок ПЭНП с разной концентрацией сквозных отверстий. Видно, что с увеличением поверхностной пористость общестости интенсивность полос поглощения уменьшается. На рис. 1, δ приведена зависимость экстинкции полосы при 730 см⁻¹ ε_A от поверхностной пористости C. ИК полоса поглощения при 730 см⁻¹ характеризуется маятниковыми колебаниями CH₂-групп в кристаллической фазе ПЭ [16]. Видно, что зависимость $\varepsilon_A = f(C)$ хорошо описывается линейным законом, а сама величина ε_A обратно пропорциональна поверхностной пористости в полимерном образце. Микроснимок участка перфорированной пленки ПЭНП показан на рис. 1, κ . Аналогичные зависимости, аналогичные приведении в полимерной на рис. 1, δ , могут использоваться для нахождения пористости и степени наполнения полимеров.

Определение среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам. Для нахождения среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам использован следующий спектроскопический эффект. В случае, когда размеры (d — средний диаметр) рассеивающих частиц (пор или частиц наполнителя) совпадают с длиной волны (λ) падающего излучения, существенно снижается контур светопропускания, в результате в ИК спектре наблюдается характерный "перегиб" [11—13]. Определение среднего размера упруго рассеивающих частиц и их распределения по размерам основано на принципе резонанса: коэффициент рассеяния k_S в случае резонансного или дифракционного рассеяния ($d \approx \lambda$) существенно больше, чем в случае рэлеевского рассеяния ($d << \lambda$, малые рассеивающие частицы) или рассеяния Ми ($d >> \lambda$, крупные рассеивающие частицы, действуют законы геометрической оптики) [17]. Выделяя в ИК спектре компоненту, связанную с рассеянием на порах или частицах наполнителя, путем вычитания из спектра монолитного ненаполненного материала спектра наполненного (или пористого) и дифференцируя эту компоненту рассеяния по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), легко получить распределение рассеивающих частиц (пор) по размерам [11—13]. При этом положение максимума на кривой распределения ния соответствует среднему размеру рассеивающих частиц, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния пропорциональны концентрации рассеивающих частиц.



Рис. 1. ИК спектры (*a*) пленки ПЭНП толщиной 60 мкм, доля свободного объема *C* = 0 (*1*), 10.9 (*2*), 22.1 (*3*), 34.3 % (*4*); зависимость изменения коэффициента ослабления за счет поглощения на полосе 730 см⁻¹ от поверхностной концентрации пор в пленке ПЭНП с диаметром пор 113 мкм (*б*); микроснимок поверхности пленки ПЭНП (*в*)

Следует отметить, что для хорошего проявления эффекта рассеяния в ИК спектре образца необходимо выполнение условий [12]:

$$|\rho_M - \rho_H| > 0, \quad |n_M - n_H| > 0,$$
 (2)

где ρ_M , n_M и ρ_H , n_H — плотность и показатель преломления вещества матрицы и наполнителя. Именно на условии $|n_M - n_H| \approx 0$ основан принцип действия иммерсионной жидкости для снижения эффекта рассеяния при регистрации ИК спектра образца [9, 13, 16]. Действительно, для наиболее эффективного устранения рассеяния в ИК спектре полимера иммерсионная жидкость должна иметь показатель преломления и плотность, близкие к аналогичным характеристикам полимера. Кроме того, жидкость должна иметь хорошее сродство к полимеру и обладать малой летучестью. Так, для ПЭ этим требованиям в полной мере удовлетворяет парафиновое масло [13].

Интересно также отметить, что для перфорированной пленки ПЭНП изменения контура светопропускания в среднем ИК диапазоне не наблюдается (рис. 1, *a*). Это и понятно, поскольку для такой пленки со средним диаметром сквозного отверстия >100 мкм эффект дифракционного (резонансного) рассеяния должен проявляться в дальней ИК области.

Продемонстрируем возможности предлагаемого спектроскопического метода анализа на конкретных примерах и сначала рассмотрим наиболее простой случай трековых мембран.

Трековые мембраны. ИК спектры трековых мембран ПЭТФ с двумя диаметрами сквозных отверстий демонстрируют [9, 11, 13], что для мембраны с меньшим диаметром треков (0.3 мкм) рассеивающий эффект (50 %-ное снижение контура светопропускания) наблюдается в коротковолновой об-

ласти ИК спектра (~2800 см⁻¹) по сравнению с мембраной с большим (1.6 мкм) диаметром отверстия (~1800 см⁻¹). Оказалось также, что средний диаметр трековых отверстий для обеих мембран завышен. Наблюдаемый экспериментальный факт объясняется тем, что многие треки объединены между собой в кластеры из двух, трех и более треков. В свою очередь это приводит к росту среднего диаметра отверстия трека (сечения рассеяния). Сравнение распределений размеров трековых отверстий, полученных спектроскопическим и микроскопическим методами, показывает их хорошее совпадение. Результаты анализа других пористых полимерных систем, таких как пленки ксерогелей или пленки, полученные из раствора с использованием жестких осадителей, также демонстрируют неплохие возможности спектроскопического подхода по определению среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам [11].

Полимерные композиты и смеси. Анализируя ИК спектры композитов (рис. 2, a, δ), можно отметить, что уменьшение светопропускания с ростом концентрации наполнителя по сравнению с пропусканием исходной полимерной пленки не одинаково для различных композиций полимер наполнитель. Существенное снижение пропускания обнаружено в случае наполнения полимерной матрицы из ПС диоксидом титана (рис. 2, a). Для данного композита разница между показателем преломления матрицы и наполнителя достаточно велика (1.59 и 2.70), т. е. хорошо выполняется условие (2). При наполнении ПС тальком эффект снижения пропускания проявляется слабо, поскольку показатель преломления талька (1.57) практически не отличается от показателя преломления матрицы (1.59).

ИК спектры полимерной смеси с матрицей из ПС и различным содержанием частиц ПТФЭ показаны на рис. 2, *в*. Как видно из рис. 2, *г*, распределения частиц ПТФЭ в матрице ПС, полученные с помощью методов электронной сканирующей микроскопии и ИК спектроскопии, практически совпадают, что свидетельствует о достоверности предлагаемого метода. Эффект снижения пропускания за счет рассеяния на частицах ПТФЭ выражен очень четко, и можно видеть разницу в форме и положении контура пропускания для спектра в области 2000—7000 см⁻¹ (рис. 2, *в*). Именно положение и форма этого контура отражают информацию о среднем размере частиц наполнителя, их распределении по размерам и агрегации. С ростом степени наполнения средний размер рассеивающих частиц,



Рис. 2. ИК спектры полимерных композитов полистирол-TiO₂ (*a*) и ПС-тальк (*б*) при степени наполнения 0 (*1*), 1 (*2*), 5 (*3*), 10 (*4*), 20 (*5*) и 30 % (*б*); *в* — ИК спектры полимерной смеси на основе ПС и ПТФЭ, используемого в качестве наполнителя, при степени наполнения 0 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 30 (*4*) и 40 % (*5*); *г* — распределение частиц ПТФЭ по размерам в полимерной смеси с матрицей из ПС по данным электронной сканирующей микроскопии (*1*) и ИК спектроскопии (*2*)

которому соответствует максимум на кривых распределения, увеличивается. Данный факт свидетельствует об агрегации исходных частиц в агломераты и увеличении их среднего размера с ростом степени наполнения.

Определение анизометрии рассеивающих частиц и их ориентации внутри полимерной матрицы. Важной характеристикой рассеивающих частиц является анизометрия их геометрической формы. До сих пор мы рассматривали поры и частицы наполнителя в сферическом приближении, однако на практике эти частицы часто имеют форму эллипсоида, цилиндра, диска и др. Фактор анизометрии частиц наполнителя, определяемый как отношение наибольшего размера частицы к наименьшему, может существенно влиять на свойства композита (механические, электрические, диффузионные и др.). К сожалению, лишь немногие методы позволяют оценивать этот показатель. Обычно принято определять анизометрию рассеивающих частиц с помощью построения индикатрисы рассеяния и анализа ее вида [18], однако нахождение индикатрис рассеяния или угловых зависимостей рассеянного света — сложная и длительная процедура.

Нами [19] рассмотрен простой способ, позволяющий проследить, как влияет размер и анизометрия рассеивающих частиц на ИК спектр образца. С этой целью выбрана трековая мембрана, при вращении которой в кюветной камере прибора можно плавно изменять форму сечения рассеяния трекового канала от круглой до прямоугольной, а также размер этого сечения. При угле вращения $\alpha = 0^{\circ}$ ИК излучение распространяется перпендикулярно плоскости трековой мембраны и частицы (треки), рассеивающие излучение, имеют круглое сечение. С возрастанием угла α сечение рассеивающей частицы переходит в эллипс, а при $\alpha = 90^{\circ}$ становится прямоугольным и существенно увеличивается по площади. При увеличении угла поворота положение наибольших изменений контура пропускания в ИК спектрах, обусловленное дифракционным рассеянием света, смещается в длинноволновую область, т. е. в сторону больших средних диаметров пор. Таким образом, при наличии (или в отсутствие) изменения среднего диаметра пор (или частиц), определенного из ИК спектра пленочного образца при его повороте относительно направления падающего ИК излучения, можно судить об анизометрии и ориентации пор (частиц) в полимерном образце.

Влияние двух типов рассеивающих частиц (пористая пленка со сфероидными порами и полимерный композит с матрицей из ПП и УНВ цилиндрической формы в качестве наполнителя) на угловую зависимость интенсивности рассеивающих частиц демонстрирует рис. 3. При повороте пористой пленки (рис. 3, *a*) на различные углы интенсивность рассеяния пор практически не изменяется, что



Рис. 3. Микроснимок пленки ПС со сфероидными порами (*a*); угловая зависимость интенсивности рассеяния пор (пленка вращается вокруг оси, перпендикулярной направлению ИК излучения) (*б*); микроснимок пленки ПП, содержащей 10 % УНВ, стрелка указывает направление экструзии (*в*); угловая зависимость интенсивности рассеяния УНВ (*г*)

свидетельствует о сфероидной форме пор. В то же время при повороте композитной пленки, наполненной УНВ (рис. 3, *в*), угловая зависимость интенсивности рассеивающих частиц имеет вытянутую форму, больше напоминающую эллипсоид вращения (рис. 3, *г*). Если сопоставить направление большой оси эллипса и направление оси экструзии пленки композита (рис. 3, *в*), то видно, что они неплохо совпадают друг с другом и с ориентацией самих УНВ. Таким образом, построение угловых зависимостей интенсивности рассеяния может характеризовать не только анизометрию рассеивающих частиц, но и ориентацию анизометричных частиц в объеме полимерной матрицы.

Заключение. Представлен спектроскопический подход для анализа строения пор и частиц наполнителя внутри полимерной матрицы, суть которого заключается в анализе снижения светопропускания за счет упругого рассеяния света на порах и частицах наполнителя. Изучение характера рассеяния света позволяет определять такие параметры рассеивающей среды, как степень пористости или степень наполнения, средний размер рассеивающих частиц и их распределение по размерам, анизометрию и ориентацию анизометричных частиц в полимерном образце. Возможности спектроскопического метода продемонстрированы на ряде пористых и наполненных полимерных материалов. Полученные спектроскопические данные находятся в хорошем согласии с результатами методов оптической и электронной микроскопии.

Выражаем благодарность Л. И. Кравец (ОИЯИ, г. Дубна), Э. Бормашенко (Исследовательский институт, г. Ариэль, Израиль), Б. Кречмеру и Б. Лехману (Институт полимерных исследований, г. Дрезден, Германия), В. Е. Юдину (Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург) за любезно предоставленные образцы пористых и наполненных полимерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) и государственного задания "Обеспечение проведения научных исследований" на базе ЦКП Тверского государственного университета.

- [1] J. Z. Liang. J. Appl. Polym. Sci., 104 (2007) 1692-1696
- [2] R. Haggenmueller, C. Guthy, J. R. Lukes, J. E. Fischer, K. J. Winey. Macromolecules, 40 (2007) 2417-2421
- [3] L. Yu, K. Dean, L. Li. Prog. Polym. Sci., 31 (2006) 576-602
- [4] F. E. Kesting. Synthetic Polymer Membrane, New York, Wiley (1985)
- [5] M. B. Satterfield, P. W. Majstrik, H. Ota, J. B. Benziger, A. B. Bocarsly. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 44 (2006) 2327-2345
- [6] D. Dasgupta, A. K. Nandi. Macromolecules, 40 (2007) 2008-2018
- [7] М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов. Энциклопедия инженера-химика, № 10 (2008) 9—20
- [8] П. М. Пахомов, Е. В. Круглова, С. Д. Хижняк. Высокомол. соед., Б, 42, № 6 (2000) 1081—1086
- [9] П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, Е. В. Круглова, С. Д. Хижняк. Высокомол. соед., Б, 43, № 4 (2001) 764—768
- [10] **П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, М. Н. Маланин, Ю. Н. Михайлова.** Зав. лаб.: Диагностика материалов, **68**, № 5 (2002) 31—33
- [11] П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк. Высокомол. соед., Б, 47, № 6 (2005) 1066—1072 [12] S. D. Khizhnyak, M. N. Malanin., K.-J. Eichhorn, P. M. Pakhomov. Polymer Sci., B, 50, N 5-6
- (2008) 158—164
- [13] P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, S. Yu. Zharov, K.-J. Eichhorn. Fibre Chem., 40, N 3 (2008) 253-265
- [14] V. E. Sitnikova, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov. Europ. Res., 63, N 11-12 (2013) 2666-2674
- [15] Ed. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, St. Tamir, R. Cohen, M. Nunberg, V.-Zeev Gaisina, M. Gorelik, O.V. Gendelman. Mater. Lett., 59 (2005) 2461—2464
- [16] J. Dechant. Ultrarotspektroskopische Untrsuchungen an Polymeren, Berlin, Akademie (1972)
- [17] Г. А. Зисман, О. М. Тодес. Курс общей физики, **3**, Москва, Наука (1970)
- [18] Я. Рабек. Экспериментальные методы в химии полимеров, ч. 1, Москва, Мир (1983)
- [19] П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк. Высокомол. соед., Б, 50, № 6 (2008) 1113—1115