

## ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СУСПЕНЗИЙ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.И. Маркова, М.В. Ярусов, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет, Тверь

Методом оптической спектроскопии (УФ, видимая и ИК области спектра) исследованы две суспензии: вазелиновое масло (ВМ) наполненное слюдой и  $\text{BaSO}_4$  различной концентрации. Разработанный метод основан на анализе рассеивающей компоненты электромагнитного излучения, проходящего через образец, позволяющий определить средний размер и распределение рассеивающих частиц по размерам. Установлено, что с увеличением концентрации наполнителя частицы агрегируют, вследствие чего средний размер частиц увеличивается. Результаты, полученные спектроскопическим методом, хорошо согласуются с данными оптической микроскопии.

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

**Введение.** Суспензии имеют широкое применение 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].

Вазелиновое масло (ВМ) часто используется для получения суспензий в качестве дисперсионной среды. Благодаря высокой плотности ВМ, суспензия приобретает такое важное свойство, как стабильность. Добавление в ВМ дисперсной фазы должно снижать интенсивность проходящего через образец света за счет эффекта рассеяния на частицах наполнителя. Такие среды в оптике называются «мутными», а эффект снижения светопропускания экранированием. К мутным жидким средам, помимо суспензий, следует отнести эмульсии (капельки 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) и к газообразным мутным средам – туман и облака (воздух насыщен капельками жидкости), пыль (воздух наполнен твердыми частицами). Во всех этих случаях за счет эффекта рассеяния света на частицах дисперсной фазы происходит снижение прозрачности.

Методы анализа морфологии мутной среды очень разнообразны и, в свою очередь, подразделяются 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, порометрия и др.). Большинство известных методов имеют свои недостатки, например, узкий диапазон измерений, сложность приготовления образцов, длительность проведения эксперимента и др. В связи с этим, существует крайняя необходимость в разработке и развитии новых, современных, быстрых и эффективных методов для оценки морфологии суспензий и других мутных сред.

Целью настоящей работы является апробация и развитие предложенного ранее спектроскопического метода для анализа морфологии суспензий [2-5].

### **Экспериментальная часть**

Для определения размера частиц были приготовлены суспензии с различным содержанием наполнителя. Объектами исследования являлись суспензии на основе вазелинового масла, наполненные слюдой, покрытой тонким слоем  $TiO_2$  и  $Fe_2O_3$ , в концентрациях 4, 10, 20, 30, 40 и 50%, и  $BaSO_4$  с содержанием по массе 5, 10, 20, 30, 40 и 50%. Для получения однородной дисперсной системы в ступке перетирались оба компонента, матрица и наполнитель, в течении 5 мин при комнатной температуре. Образцы готовили в одинаковых условиях (температура, время и скорость перемешивания). Анализ среднего размера частиц наполнителя и их распределения по размерам осуществляли с помощью разработанного ранее и развиваемого нами спектроскопического метода, идея которого заключается в выделении в спектре рассеивающей компоненты, связанной с ослаблением излучения, падающего на образец, за счет рассеяния на частицах наполнителя [2-5]. Если размер  $d$  рассеивающих частиц совпадает с длиной волны  $\lambda$  падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате которого в спектре наблюдается характерный «перегиб» (дифракционное рассеяние  $d=\lambda$ ). Экспериментально было установлено также, что эффект рассеяния

проявляется в спектре образца тем сильнее, чем больше отличаются друг от друга показатели преломления и плотности полимерной матрицы и наполнителя. Для ВМ показатель преломления составляет 1,503, а для слюды с тонким слоем  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 1,800$ , и  $\text{BaSO}_4 - 1.637$ ) [6].

При оценке размера частиц наполнителя методом ИК спектроскопии образец суспензии помещали между окон  $\text{CaF}_2$  и получали равномерный слой. Спектры образцов регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Equinox 55 (Bruker) в режиме пропускания в диапазоне  $400-7000 \text{ см}^{-1}$ . Обработку спектральных данных осуществляли с помощью программ Opus и Origin. Регистрация спектров суспензии осуществлялась на УФ спектрометре «Evolution Argo» фирмы «Thermo Scientific» в диапазоне  $200 - 1100 \text{ нм}$  с использованием кварцевой стекла. При записи УФ спектров каплю суспензии сжимали между двумя кварцевыми окнами, а затем помещали в кюветную камеру прибора. Контроль размера частиц и их распределения по размерам оценивали независимым методом микроскопии на оптическом микроскопе «Hyperion-1000» фирмы «Bruker». 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 микрофотографии суспензий (4%) ВМ/слюда (а) и (5%) ВМ/  $\text{BaSO}_4$  (в). Видны частички твердого наполнителя в прозрачной матрице ВМ, различного размера. Результаты математической обработки данных микроснимков демонстрируют гистограммы на рис. 1, для систем ВМ/слюда (б) и ВМ/  $\text{BaSO}_4$  (г). Оказалось, что средний размер частиц наполнителя для системы ВМ/слюда  $\sim 1,7 \text{ мкм}$ , ВМ/  $\text{BaSO}_4 \sim 1,1 \text{ мкм}$ .

На рис. 2 представлены УФ (а) и ИК (б) спектры системы ВМ/слюда. При совмещении этих спектров по оси абсцисс в одинаковом масштабе (рис. 2в) 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 различных 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 все существенней. Наибольшее снижение

светопропускания за счет рассеяния наблюдается в образце 6, с концентрацией наполнителя 50%. Следует также отметить, что характерный «перегиб» спектрального фона [3-5] наблюдается в оптическом диапазоне, что позволяет определить средний размер рассеивающих частиц.

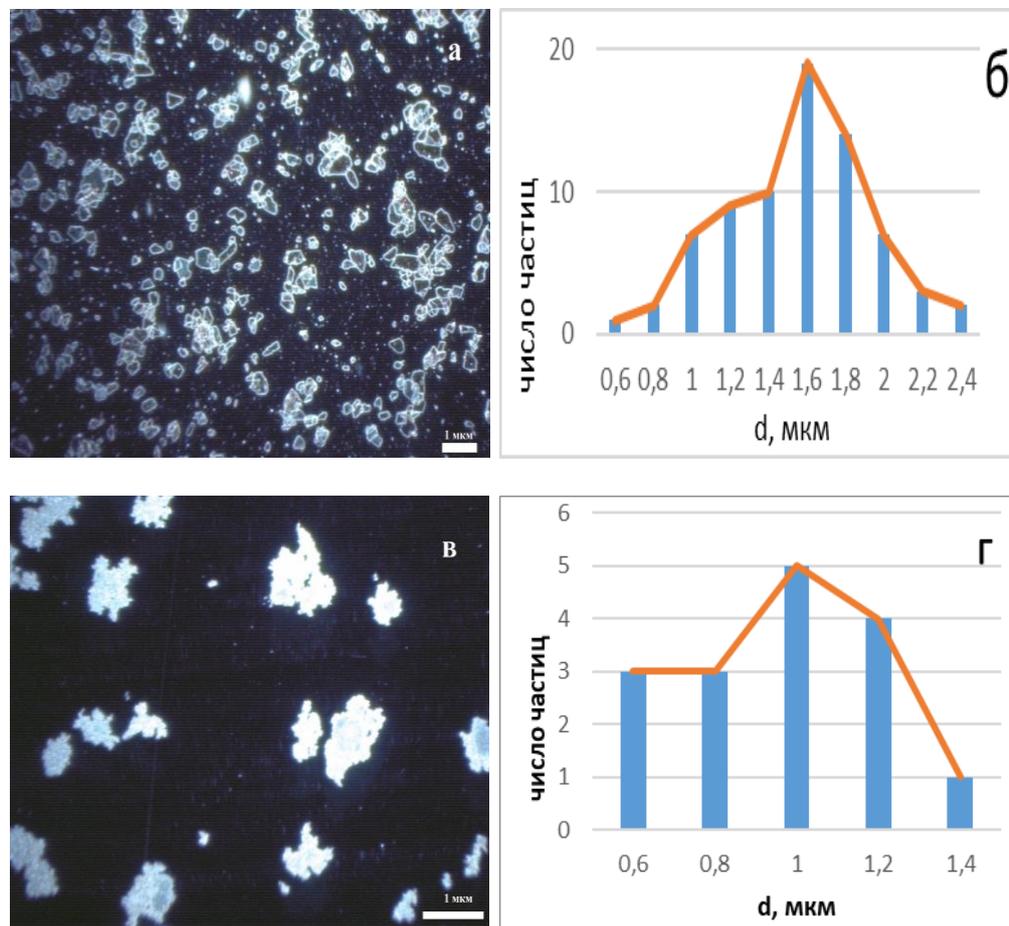


Рис. 1. Фотографии микроснимков суспензий на основе ВМ с наполнителями: слюда 4% (а) увеличение в 40 раз и BaSO<sub>4</sub> 5% (в) – в 400 раз. Гистограмма распределения твердого наполнителя в системе ВМ/слюда (б) и ВМ/BaSO<sub>4</sub> (г)

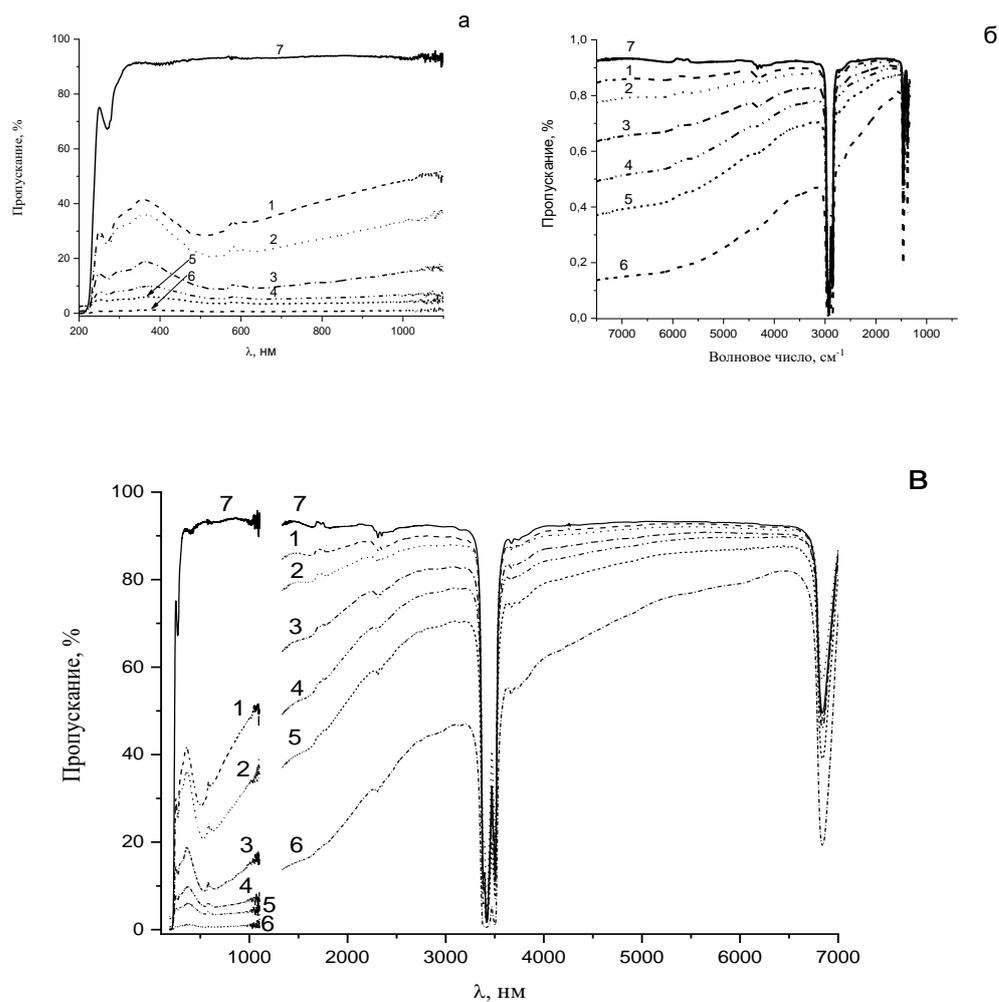


Рис. 2. УФ (а), ИК (б) и совмещенные УФ+ИК (в) спектры системы VM/слюда с концентрацией наполнителя 4 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50% (6) и вазелиновое масло (7)

На рис.3 представлены УФ и ИК спектры суспензии VM/ $\text{BaSO}_4$ . Для данной суспензии, также, как и в первом случае, с увеличением концентрации наполнителя растет эффект рассеяния. При этом во втором случае характерный «перегиб» несколько сдвигается в сторону УФ области, по сравнению с первым случаем.

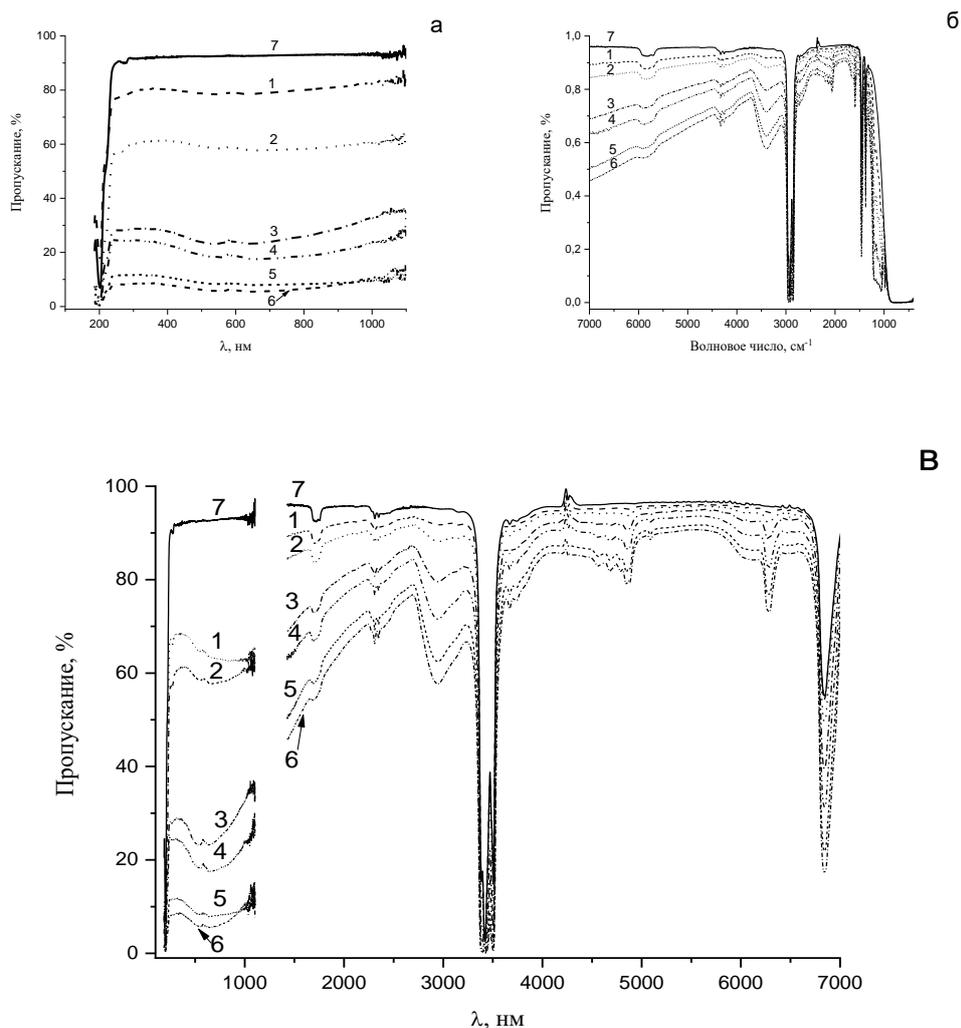
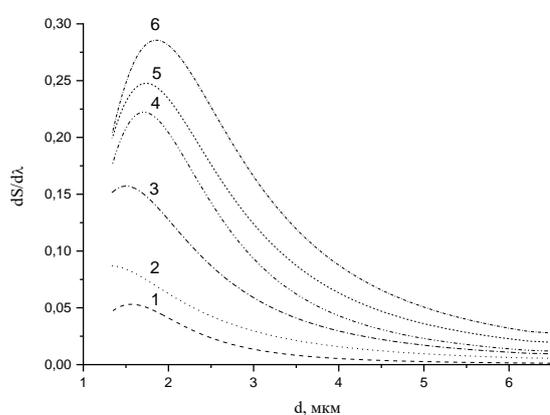


Рис. 3. УФ (а), ИК (б) и совмещенные УФ+ИК (в) спектры системы VM/BaSO<sub>4</sub> с концентрацией наполнителя 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50% (6) и вазелиновое масло (7)

На рис.4а представлено распределение частиц слюды в матрице вазелинового масла, полученное обработкой объединенного спектра на рис. 2в. Рис.4а демонстрирует, что с увеличением концентрации наполнителя в VM, происходит незначительная агрегация частиц, и средний размер частиц немного сдвигается в сторону больших величин. Сравнивая данные оптической микроскопии (рис.1б) и оптической спектроскопии (рис.4а), можно заключить, что размеры частиц

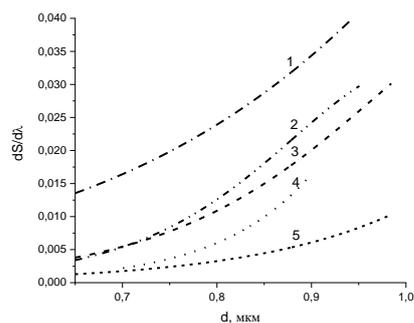
наполнителя, определенные двумя независимыми методами, хорошо согласуются между собой.

Распределение частиц  $BaSO_4$  в ВМ, полученное на основе спектроскопических данных (рис. 3в), представлено на рис.4б. Видно, что и в этом случае максимумы кривых распределения частиц по размерам находятся в оптическом диапазоне, но как раз в промежутке между граничными возможностями используемых УФ и ИК спектрометров. В УФ и видимой области кривые распределения частиц по размерам возрастают, не доходя до максимума, а в ИК области убывают и тоже не доходя до максимума. Исходя из этого мы предполагаем, что максимум кривых распределения лежит примерно в диапазоне от 1,0 до 1,4 мкм. Данные оптической микроскопии (рис. 1г) показывают, что размер частиц  $BaSO_4 \sim 1.1$  мкм, что согласуется с результатами спектроскопического метода.

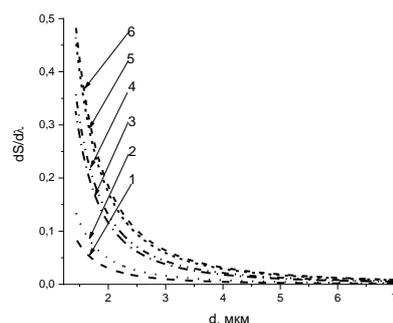


а

Рис. 4. Распределение частиц слюды в вазелиновом масле по размерам (а), полученное на основе данных рис.2в с теми же концентрациями наполнителя и частиц  $BaSO_4$  в ВМ на основании УФ (б) для концентраций 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50% (5), и ИК спектроскопии (в) 4 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50% (6)



б



в

Таким образом, в результате проведенной работы, было показано, что предлагаемый нами метод дает возможность получить средний размер частиц и их распределение в суспензии в оптическом диапазоне длин волн, что подтверждено независимым методом оптической микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) и Германо-российского междисциплинарного научного центра G-RISC (Номер проекта L-2021a-1\_d) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

### Список литературы

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1976. 512 с.
2. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn К.-J., Пахомов П.М. // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50Б. N 6. С. 1116.
3. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Malanin M.N. Polymeric Materials. Kerala (India): Transworld Research Network, 2009. P. 50-70.
4. В.Е.Ситникова, С.Д.Хижняк, П.М.Пахомов. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. N 6. С. 800.
5. Маркова А.И., Ярусов М.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87, N 6. С. 880.
6. Мищенко К.П., Равдель А.А.. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия. 1974. 200 с.

*Об авторах:*

МАРКОВА Алена Игорьевна – аспирант 3 года обучения кафедры физической химии, Тверского государственного университета, e-mail: [alenamarkova1992@gmail.com](mailto:alenamarkova1992@gmail.com)

ЯРУСОВ Максим Вадимович – студент 4 курса специалитета кафедры физической химии, Тверского государственного университета, e-mail: [henry.collins@mail.ru](mailto:henry.collins@mail.ru)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии Тверского государственного университета, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

## STUDYING MORPHOLOGY OF SUSPENSIONS BY THE METHOD OPTICAL SPECTROSCOPY

**A.I. Markova, M.V. Yarusov, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov**

Tver state University, Tver

Two suspensions were studied by optical spectroscopy (UV, visible, and IR): vaseline oil (VM) filled with mica and BaSO<sub>4</sub> of different concentrations. The developed method is based on the analysis of the scattering component of electromagnetic radiation passing through the sample, which makes it possible to determine the average size and size distribution of scattering particles. It was found that with increasing filler concentration, the particles aggregate, resulting in an increase in the average particle size. The results obtained by the spectroscopic method are in good agreement with the optical microscopy data.

**Keywords:** *vaseline oil, filler particles, suspension, turbid medium, UV and IR spectroscopy, morphology.*