

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ГЕЛЬ-ФОРМОВАНИИ ВОЛОКОН

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

Тверской государственной университет, Тверь

Предложен метод оптической спектроскопии для оценки качества растворителя, на примере вазелинового масла (ВМ), используемого при гель-формовании сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Метод основан на анализе упруго рассеянного света от частиц загрязнителя в ВМ. С помощью этого метода удалось определить средний размер рассеивающих частиц и их распределение по размерам. Методы динамического светорассеяния (ДСР) и оптической микроскопии подтвердили данные о среднем размере частиц загрязнителя в ВМ и их распределении по размерам, полученные методом оптической спектроскопии.

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

Достижение высоких механических показателей у волокон из СВМПЭ, полученных методом гель-формования [1], зависит не только от качества используемого реакторного порошка, но также и от качества используемого растворителя: его загрязнения продуктами деструкции или посторонними примесями [2]. В настоящей работе предлагается спектроскопический метод оценки качества растворителя, основанный на анализе упругого рассеяния на частицах загрязнителя [3]. Рассеивающими частицами (загрязнителем) в ВМ, которое используется в качестве растворителя в отечественном методе гель-технологии, могут быть либо капли (имеем дело с эмульсией), либо твердые частицы (суспензия). И те, и другие системы удобно анализировать с помощью спектроскопического метода [4,5]. К спектроскопическим методам, основанным на рассеянии света, относятся также турбидиметрия и нефелометрия [6], но с помощью этих методов можно оценивать лишь степень мутности жидких объектов. Разрабатываемый нами спектроскопический метод, помимо этого, позволяет оценивать средний размер рассеивающих частиц и их распределение по размерам [3-5], их анизотропию и ориентацию [7].

Целью настоящей работы является применение метода оптической спектроскопии (УФ, видимый и ИК диапазоны) для анализа

качества ВМ (наличие частиц загрязнителя, оценка их средних размеров и распределения по размерам).

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлось ВМ, используемое в качестве растворителя СВМПЭ при получении высокопрочных волокон методом гель-формования [1]. Для исследований были выбраны три образца ВМ (рис. 1).

Основным методом исследования являлась оптическая спектроскопия в УФ, видимом и ИК диапазонах спектра. Регистрация спектров образцов осуществлялась на УФ спектрометре «Evolution Argo» фирмы «Thermo Scientific» в диапазоне длин волн 200 – 1200 нм с использованием кварцевой кюветы толщиной 1,7 см и на ИК Фурье-спектрометре Equinox 55 (Bruker) в режиме пропускания в диапазоне частот 400-7000 см⁻¹. Обработку спектральных данных осуществляли с помощью программ Opus и Origin. Расчет среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам из оптических спектров пропускания осуществляли в соответствии с методикой, описанной в работе [3]

Кроме того, были использованы независимые методы исследования качества ВМ: методы динамического светорассеяния (ДСР) и оптической микроскопии. Методом ДСР определение интенсивности светорассеяния в исследуемых образцах проводили с использованием анализатора Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern») с He-Ne лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (1730), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Математическая обработка результатов, полученных кросскорреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света $g_2(\tau)$ проводилась с помощью программы Zetasizer Software, где решение полученного уравнения зависимости $g_2(\tau)$ от коэффициента диффузии производилось методом куммулянтов. Результатом решения являлась функция $z(D)$. Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывались из коэффициентов диффузии по формуле Стокса-Эйнштейна

$$D = kT / 6\pi\eta R,$$

где D – коэффициент диффузии, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, R – радиус рассеивающих частиц.

Определение среднего размера частиц загрязнителя и их распределения по размерам осуществляли также на оптическом микроскопе «NuRegion-1000» фирмы «Bruker». На основе полученных

микроснимков строили гистограммы распределения рассеивающих частиц по размерам с использованием программы ImagePro.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены три образца ВМ, которые были подвергнуты анализу. Видим, что исходное ВМ является бесцветным и



Рис. 1. Образцы ВМ: исходное чистое (а), использованное в технологии получения волокна 3 раза (б) и использованное 7 раз (в)

совершенно прозрачным. В зависимости от времени использования ВМ в технологическом процессе наблюдается изменение его окраски (от желтой до коричневой) и помутнение растворителя. Изменение окраски ВМ обусловлено его термоокислительной деструкцией. В результате этого в молекулах (преимущественно жидкие алканы) образуются хромофорные $C=C$ и $C=O$ группировки [2]. Деструкция ВМ в основном происходит на стадии растворения реакторного порошка СВМПЭ, которое осуществляется при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и на стадии ориентационного вытягивания волокна в среде растворителя при температурах от 70 до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. Помутнение ВМ обусловлено продуктами деструкции (ПД), которые образуются, как в самом растворителе, так и в СВМПЭ, а затем попадают в растворитель.

Рис. 2 а,б характеризует микроснимки коричневого образца ВМ (рис. 1в), полученного при различном увеличении. На микроснимках наблюдаются светлые сферические пятна различного размера, которые могут представлять жидкие капли или твердые частицы ПД. Путем математической обработки микроснимков была получена гистограмма (рис. 2в), характеризующая распределение рассеивающих частиц по

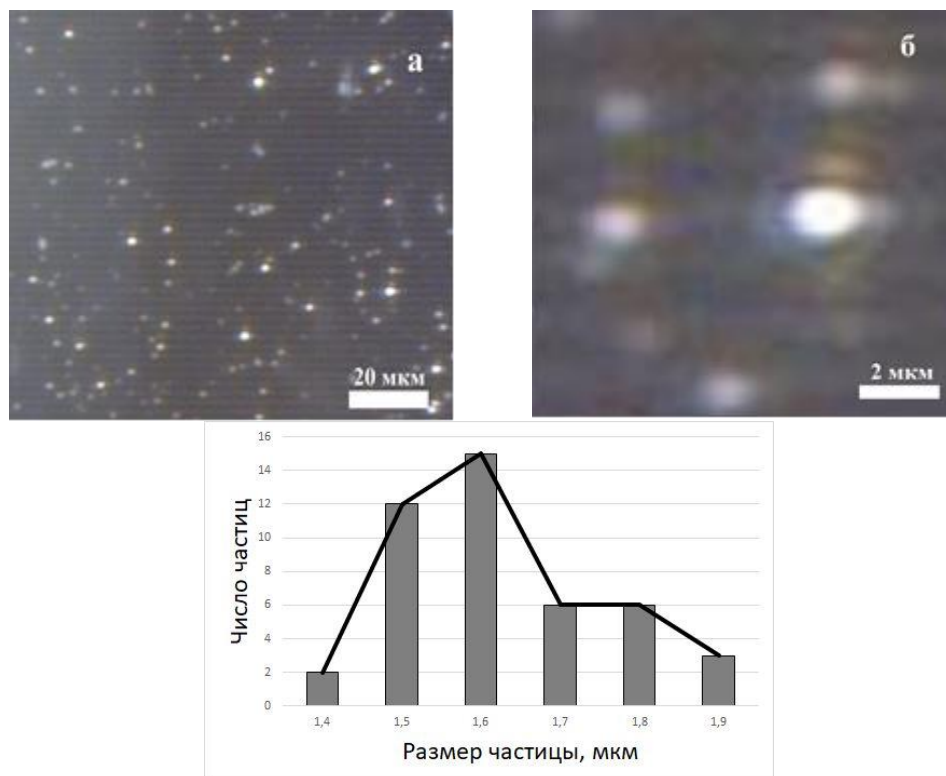


Рис. 2. Микроснимки ВМ, использованного в технологии получения волокна 7 раз, при различном увеличении (а) и (б), гистограмма распределения частиц загрязнителя в ВМ (в)

размерам. Из этой гистограммы легко определить средний размер рассеивающих частиц по размерам, который составляет ~ 1,6 мкм.

Распределение рассеивающих частиц загрязнителя по размерам, полученное с помощью метода ДСР, представлено на рис. 3.

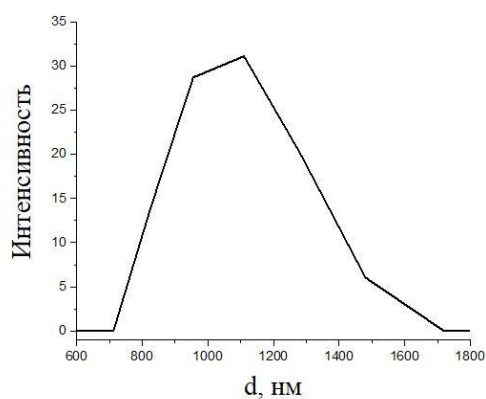


Рис. 3. Распределение частиц загрязнителя по размерам в ВМ для образца (в) на рис.1, полученное с помощью метода ДСР

Если сравнить рис. 2в и рис. 3, которые характеризуют распределение частиц загрязнителя в ВМ по размерам, то легко отметить не только качественное, но и неплохое количественное сходство.

Оптические спектры в УФ видимом и ИК диапазонах, записанные для трех образцов (рис. 1), представлены на рис. 4. Видно, что для ВМ, загрязненного ПД (рис. 4б,в), наблюдается заметное снижение светопропускания за счет упругого рассеяния на частицах загрязнителя. При этом, чем больше ПД в ВМ, тем значительней это снижение. Это снижение светопропускания за счет упругого рассеяния света в методах нефелометрии и турбидиметрии характеризует степень мутности ВМ.

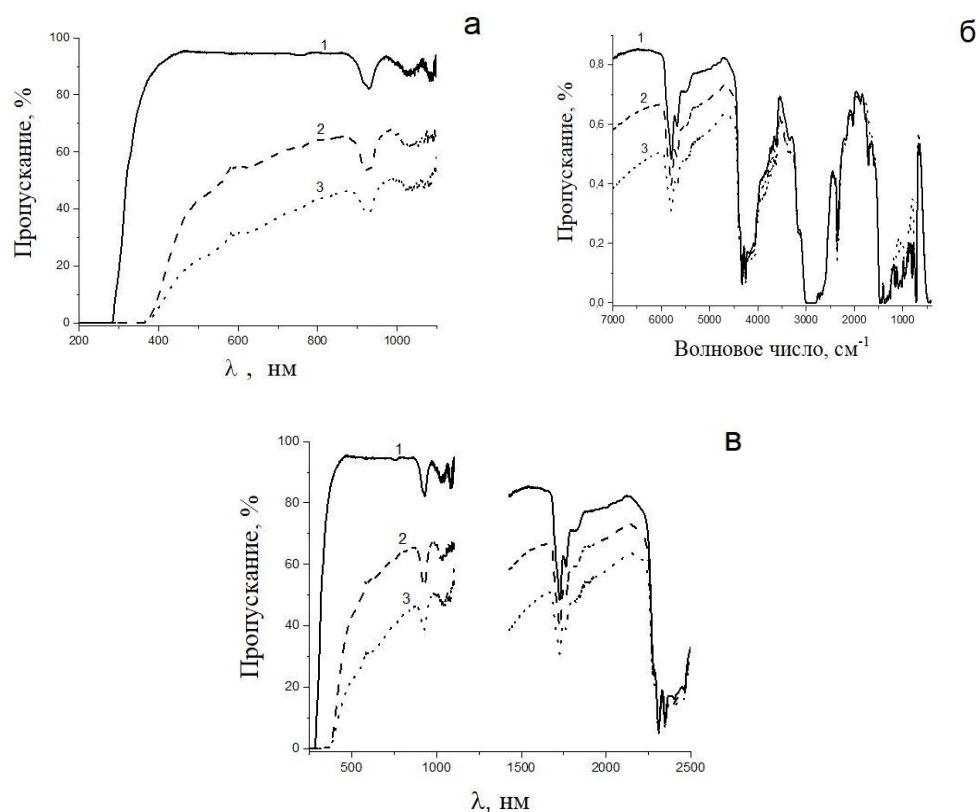


Рис. 4. УФ (а), ИК (б) и совмещенные УФ+ИК (в) спектры ВМ соответственно для образцов: 1 - (а), 2 - (б) и 3 - (в) на рис. 1

Путем обработки объединенных оптических спектров по методике, представленной в работе [3], было получено распределение рассеивающих частиц загрязнителя по размерам (рис. 5). Рис.5 демонстрирует, что при многократном использовании ВМ в технологии получения волокна, концентрация загрязнителя увеличивается, что приводит к незначительной агрегации частиц, а диапазон средних размеров

частиц становится шире. Сравнение распределения частиц загрязнителя по размерам, полученное тремя независимыми методами (оптическая микроскопия, ДСР и оптическая спектроскопия), демонстрирует хорошее согласие. На основании этого можно заключить, что метод оптической спектроскопии рекомендуется

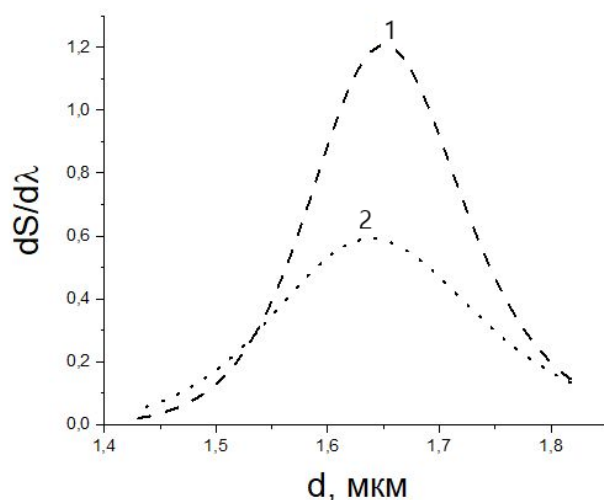


Рис. 5. Распределение частиц по размерам, полученное на основе данных оптической спектроскопии (рис. 4), кривая (1) соответствует спектру 2 (рис.4б), (2)- 3.

использовать для оценки качества растворителя. В отличие от упомянутых методов нефелометрии и турбидиметрии спектроскопический метод позволяет сравнительно быстро и точно оценивать степень мутности и размеры рассеивающих частиц загрязнителя. Использование методов микроскопии и ДСР для оценки качества растворителя более трудоемко и длительно.

Работа выполнена при финансовой поддержке германо-российской программы G-RISC в рамках научного проекта № L-2021a-1_d на оборудовании ЦКП ТвГУ.

Список литературы

1. Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь: ТвГУ. 2012. 327 с.
2. Sokolov A. V., Korolev R. V., Murikhin K. S., Khizhnyak S. D., Galitsyn V. P. and Pakhomov . // Fibre Chemistry. 2020. V51. N6. P.409–411. doi: 10.1007/s10692-020-10122-9.
3. Khizhnyak S.D., Malanin M.N., Pakhomov P.M., Eichhorn K.-J. // Polymer Science. Series B. 2008. V. 50. № 5–6. P. 158–164. doi: 10.1134/S1560090408050138.

4. Sitnikova V. E., Khizhnyak S. D., and Pakhomov P. M. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, V. 87, N. 6, P. 810–817
5. Markova A. I., Yarusov M. V., Khizhnyak S. D., Pakhomov P. M. // J. Appl. Spectroscopy. 2020. V.87. N6. P. 1012–1017.
6. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия, М.: Химия. 1977. 560 с.
7. Pakhomov P. M., Khizhnyak S. D., and Sitnikova V. E. // Journal of Applied Spectroscopy. 2017. V. 84, N. 5. P.837–842

Об авторах:

МАРКОВА Алена Игорьевна – аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: alenamarkova1992@gmail.ru

СОКОЛОВ Александр Викторович - аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: cokolav@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

SPECTROSCOPIC METHOD FOR EVALUATING THE QUALITY OF A SOLVENT IN GEL-FORMING FIBERS

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

Tver State University, Tver

A method of optical spectroscopy for evaluating the quality of a solvent is proposed, using the example of vaseline oil (VM) used in gel molding of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). The method is based on the analysis of elastically scattered light from pollutant particles in a VM. Using this method, it was possible to determine the average size of scattering particles and their size distribution. The methods of dynamic light scattering (DLS) and optical microscopy have confirmed the data on the average size of pollutant particles in VM and their size distribution obtained by optical spectroscopy.

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