

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ЛАТЕКСОВ

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

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь*

Методами УФ и ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и динамического светорассеяния (ДСР) исследована морфология латексов (водных растворов сферических частиц полистирола (ПС) с карбоксильными и аминогруппами на поверхности частиц). С использованием микроснимков СЭМ латексов построены гистограммы распределения частиц ПС по размерам. Аналогичные кривые распределения частиц ПС по размерам в латексах получены с помощью методов ИК и УФ спектроскопии. Установлено хорошее согласие между данными ИК и УФ спектроскопических методов и независимых методов СЭМ и ДСР.

**Ключевые слова:** латекс, микросферы ПС с поверхностью, модифицированной аминами и карбоксильными группами, методы СЭМ, ДСР, УФ и ИК спектроскопии, распределение частиц по размерам.

В настоящее время существует острая необходимость в разработке новых, высокоэффективных, нетрудоемких, точных и быстрых методов исследования. К таковым методам относится спектроскопический метод, с помощью которого можно изучать морфологию дисперсных материалов (оптически мутных сред): суспензии, эмульсии, пористые и наполненные материалы и др. [1-4]. Спектроскопический метод выгодно отличается от методов нефелометрии и турбодиметрии, благодаря широкому диапазону определения размера частиц, требуется небольшой объем образца для исследования, легкость препарации, элементарная процедура обработки полученных результатов и т.д.

Латексы, представляющие собой водные дисперсии полимеров различного химического состава, уже давно завоевали ведущее место на рынке сырья для производства красок, клея, резиновых изделий и многого другого [6]. Вследствие, широкого применения, латексы представляют интерес для их изучения с помощью спектроскопического метода. Полимер в латексе находится в виде мельчайших частиц шарообразной или грушевидной формы, называемых обычно глобулами [7].

Латексы классифицируют на натуральные, синтетические и искусственные. Натуральные латексы представляют собой консервированный и концентрированный сок бразильской гевеи. Синтетические латексы – продукты эмульсионной полимеризации и сополимеризации различных виниловых и диеновых соединений. Искусственные латексы изготавливают механическим диспергированием растворов полимеров с последующей отгонкой растворителя.

Размер полимерных частиц и распределение частиц по размерам (РЧР) являются важнейшими коллоидно-химическими параметрами латексов [5]. Полимерные частицы с узким РЧР широко используются в качестве калибровочных стандартов для электронной и оптической микроскопии, методов светорассеяния, определения размеров пор фильтров и биологических мембран, для счета вирусных частиц и т.д. [8-13].

Форма и размер частиц оказывают также существенное влияние на свойства латекса. Известно, что, вблизи крупных частиц наблюдаются более высокие значения механических перенапряжений, чем в случае мелких частиц. При одинаковых размерах частиц наполнителя наличие острых углов, рельефа поверхности приводит к большей концентрации напряжений, по сравнению со сферическими частицами [14]. Имеются исследования, показывающие, что такие важные свойства латексных материалов, как механическая прочность, водопоглощение, оптическая однородность сильно зависят от наличия в составе полимера полярных групп (в нашем случае это амино и карбоксильные группы на поверхности сферических частиц ПС), способных агрегировать за счет образования водородных связей [15].

Цель настоящей работы – апробация спектроскопического метода для изучения морфологии латексов, а именно, для определения распределения рассеивающих микросфер ПС в латексе по размерам.

### **Экспериментальная часть**

В данной работе образцами служили полимерные латексы, разработанные в лаборатории «Polymer Latex» (г. Санкт-Петербург). Это новый тип латекса ПС медицинского назначения, который используется при создании диагностических систем для экспресс-индикации дифтерийного токсина в сыворотке крови, а также для определения антител против хламидий. В Институте вакцин и сывороток новый тип латекса использовали при производстве тест-системы для определения ревматоидного фактора. Характерной особенностью данного типа латексов является высокая сорбционная способность по отношению к биологически активным веществам и гладкая поверхность. Наличие на поверхности сферических частиц полимера функциональных групп

позволяет осуществить химическое связывание частиц ПС с частицами физиологически активных веществ.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны три латекса на основе водных растворов микросфер ПС с аминогруппами ( $-NH_2$ ) на поверхности частиц диаметром 0.5 мкм (образец №1); карбоксильными группами ( $-COOH$ ) с размером частиц 0.5 (образец №2) и 4.0 мкм (образец №3). С целью получения однородной дисперсной системы исходные латексы разбавляли водой до разных концентраций (по объему): образцы №1-2: 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 10.0%; образец №3: 0.02, 0.05, 0.1, 10.0%.

Для проверки агрегации микрочастиц ПС с амино и карбоксильными группами одинакового размера (0.5 мкм) были приготовлены латексы в равном соотношении различающихся частиц друг к другу, а концентрация частиц ПС при разбавлении водой составляла 0.1, 0.4, 1.0 и 1.5% (образец №4).

Латексы разных концентраций перемешивали с помощью мешалки WiseMix VM-10. Образцы готовили всегда в одинаковых условиях (комнатная температура, время перемешивания 3 мин и скорость перемешивания 3300 rpm), чтобы условия подготовки образцов не влияли на результат.

Регистрация УФ спектров латексов с мелкими (0.5 мкм) частицами ПС осуществлялась на спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific» в диапазоне 200 – 1100 нм. При записи УФ спектров каплю латекса сжимали между двумя кварцевыми окнами, а затем помещали в кюветную камеру прибора.

Для оценки размера крупных (4 мкм) частиц ПС в латексе использовали метод ИК спектроскопии. Образец латекса сжимали между окнами  $CaF_2$ . Спектры регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Vertex 70» (фирмы «Bruker») в режиме пропускания в диапазоне 400-7000  $cm^{-1}$ , Обработку спектральных данных осуществляли с помощью программ Orus и Origin.

Оценку среднего размера частиц ПС и их распределения по размерам в латексах осуществляли с помощью разработанного ранее и развиваемого нами спектроскопического метода [1-4]. Идея этого метода заключается в выделении в спектре рассеивающей компоненты, связанной с ослаблением падающего излучения на образец за счет рассеяния на частицах. Выделение в оптическом диапазоне излучения (УФ, видимый и ИК диапазоны) компоненты спектра, связанной с рассеянием на частицах, осуществляли путем вычитания из спектра воды спектр латекса. Дифференцируя компоненту рассеяния (спектр вычитания) по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), легко получить распределение частиц дисперсной среды по размерам.

Кроме того, для оценки размера частиц в латексе был использован независимый метод сканирующей электронной микроскопии (ЭСМ,

микроскоп «Raster Electron Microscope Zeiss DSM 962»). Гистограммы распределения рассеивающих частиц по размерам строили на основе микроснимков с использованием программы Imige Pro.

Другим независимым методом для оценки размера рассеивающих частиц в латексе являлся метод ДСР. Измерение интенсивности светорассеяния в исследуемых образцах с помощью метода ДСР проводили с использованием анализатора Zetasizer “Nano ZS” (Malvern) с He–Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт при температуре 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173°), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора. Математическую обработку полученной кросскорреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света  $g_2(\tau)$  осуществляли с помощью программы Zetasizer Software, где решение полученного уравнения зависимости  $g_2(\tau)$  от коэффициента диффузии осуществлялось методом куммулянтов. Результатом решения являлась функция  $z(D)$ . Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц (капель)  $R$  рассчитывались из коэффициентов диффузии  $D$  по формуле Стокса—Эйнштейна

$$D = kT/6\pi\eta R, (1)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – газовая постоянная,  $\eta$  – вязкость среды. Время проведения эксперимента с помощью метода ДСР достаточно длительное, поэтому для выполнения анализа и получения достоверных данных необходимо выбирать образцы с наиболее стабильными концентрациями, т.е. наименьшими, так как в низко концентрированных растворах частицы находятся дальше друг от друга и в меньшей степени подвержены коагуляции и коалесценции.

### Результаты и их обсуждение

При добавлении микрочастиц ПС в воду (рис.1а), получается мутный раствор (рис.1б, в). Видно, что латекс с размером частиц ПС 0,5 мкм (заявлено производителем) становится слегка мутным и беловатым. Латекс с большим размером частиц ПС (4 мкм) мутнеет и белеет еще значительней при одинаковой концентрации (0.1%) частиц ПС в воде. На рис.1г представлена смесь двух латексов, с разными концевыми группами на поверхности частиц ПС, но их одинаковым размером (0.5 мкм). Стоит подчеркнуть, что в случае рис.1б, в. растворы окрашены равномерно, без каких-либо сгустков и комков. Наоборот, рис.1г. демонстрирует образование комков, что может свидетельствовать об агрегации частиц ПС с модификацией поверхности противоположными по заряду активными группировками ( $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COOH}$ ) за счет водородного связывания.

На рис. 2 представлены микрофотографии латексов, полученные с помощью метода СЭМ. Видно, что частицы ПС имеют правильную сферическую форму и визуально их размеры практически одинаковы. При этом частицы ПС с аминогруппами на поверхности частиц (рис. 2а),

имеют не плотную упаковку, иногда выстраиваясь в короткие цепочки и небольшие агрегаты, в то время как частицы ПС с концевыми карбоксильными группами (рис. 2б, в) имеют плотную упаковку, близкую к упаковке атомов в кристаллической фазе. На микрофотогра-

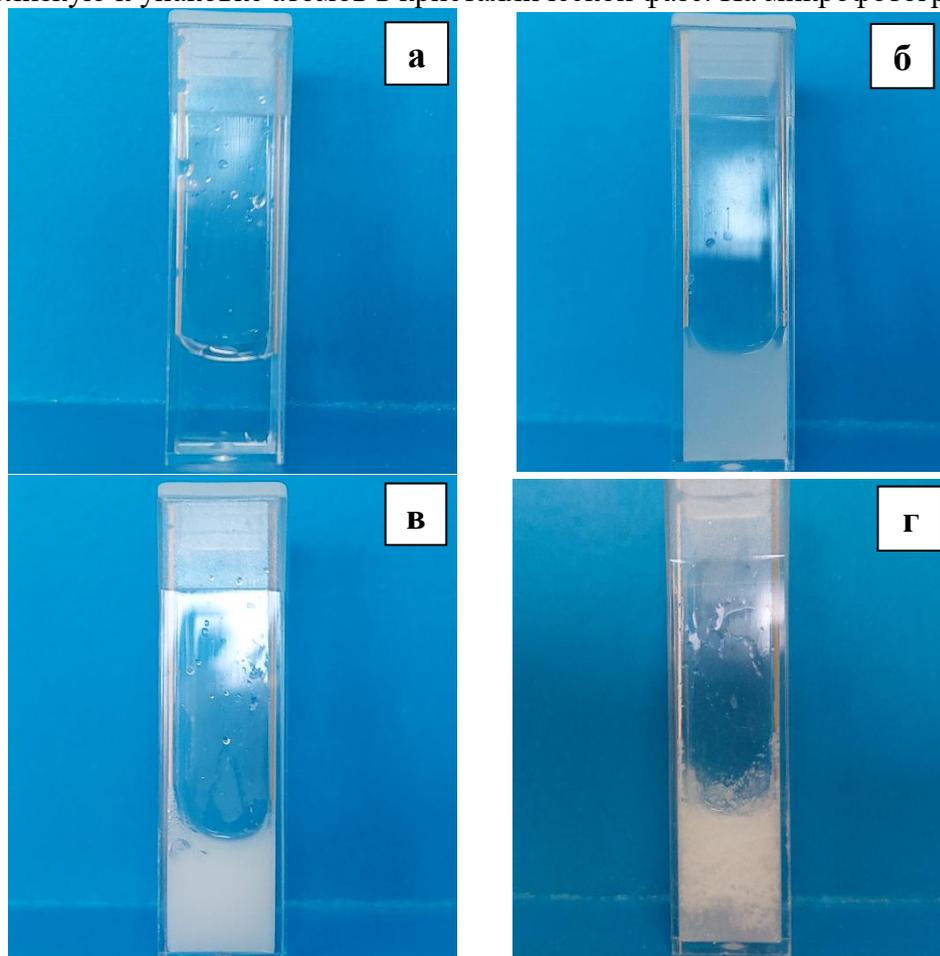


Рис. 1. Фотографии воды (а), латекса с диаметром частиц ПС 0.5 (с концевой группой -COOH) (б) и 4.0 мкм (в) с концентрацией 0.1%, а также смеси (0.1%) частиц ПС с разными активными группами -NH<sub>2</sub> и -COOH (г)

фии смесового латекса (рис. 2г) с частицами ПС, покрытыми аминами и карбоксильными группами, наблюдаются агрегаты неправильной формы и различных размеров, образующиеся за счет взаимодействия между частицами с различным поверхностным зарядом.

На микрофотографиях отмечены размеры микросфер ПС, несколько отличающиеся от размеров частиц, заявленных производителем. Используя программу Imige Pro для обработки микрофотографий, были построены гистограммы распределения частиц ПС по размерам. Результаты математической обработки данных электронных микроснимков демонстрируют гистограммы,

представленные на рис. 3. Оказалось, что средний размер частиц для образца №1 (рис. 2а) изменяется в диапазоне от 0.44 до 0,58 мкм; для образца №2 (рис. 2б) от 0.44 до 0.54 мкм и для образца №3 (рис. 2в) от 3.6

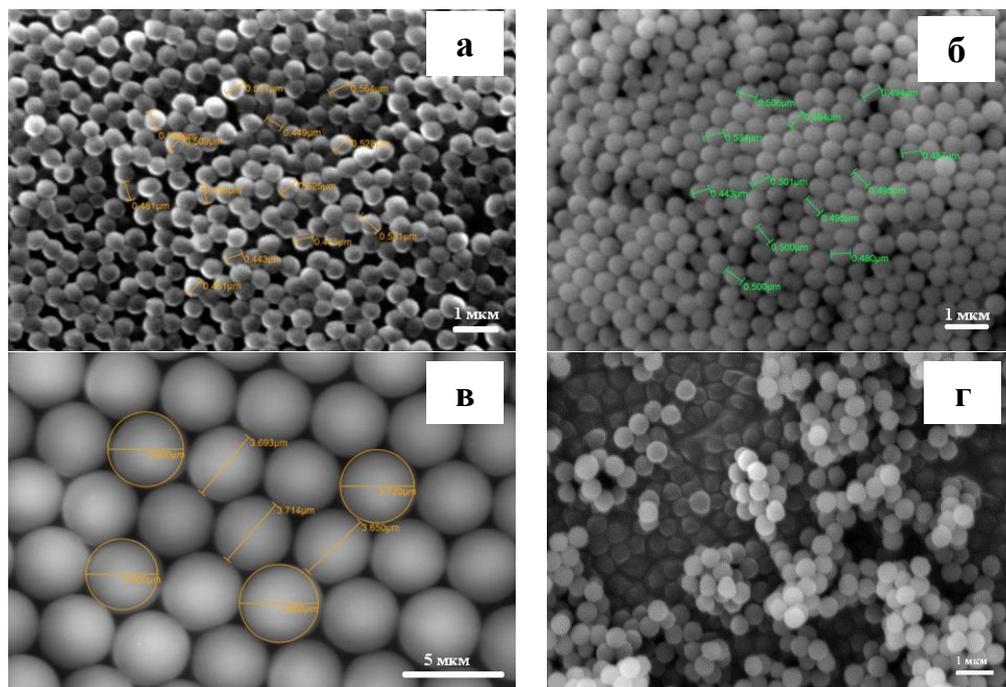


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ латексов с размером частиц ПС 0.5 мкм и аминогруппами в поверхностном слое при концентрации раствора 0.05% (а); размером частиц ПС 0.5 мкм и карбоксильными группами в поверхностном слое при концентрации 0.05% (б); размером частиц ПС 4.0 мкм и карбоксильными группами в поверхностном слое при концентрации 0.05% (в) и смеси частиц (0.5 мкм) на основе ПС с амино и карбоксильными группами (соотношение 50/50%) в поверхностном слое и концентрации частиц 0.1% (г).

до 4.3 мкм. Для смесового латекса (рис. 2г) распределение частиц по размерам такое же, что и в случае образцов №1 и №2. Оценку распределения агрегатов, состоящих из частиц ПС, по размерам реализовать затруднительно, так как мы видим на микроснимках только поверхностный слой латекса, в котором число агрегатов недостаточно для статистической обработки. Кроме того, при получении микроснимков в условиях вакуумной сушки размер агрегатов или кластеров может существенно изменяться. Следует также отметить, что средний размер частиц ПС совпадает с размером, заявленным производителем, а распределение частиц по размерам сравнительно узкое.

На рис.4а представлены УФ спектры образца №1 при различных концентрациях частиц ПС в латексе. Видно, что полимерные микросферы ПС дают существенное снижение светопропускания с

ростом концентрации частиц в водном растворе. Так же, можно заметить, что точка перегиба на УФ спектре смещается с ростом концентрации частиц в латексе в сторону больших длин волн. Точка перегиба в спектре отвечает среднему размеру рассеивающих частиц [1-4]. При изменении концентрации частиц ПС в латексе от 0.01 (1) до 0,2% точка перегиба на спектре не наблюдается. И лишь при концентрации латекса (10%) точка S-образного перегиба лежит при длине волны  $\lambda = 0.7$  мкм. Для малых концентраций (от 0.01 до 0.2%) точка перегиба не наблюдается. Следовательно, можно заключить, что только при концентрации частиц в латексе (образец №1) больше 1% происходит агрегация частиц и существенное снижение светопропускания.

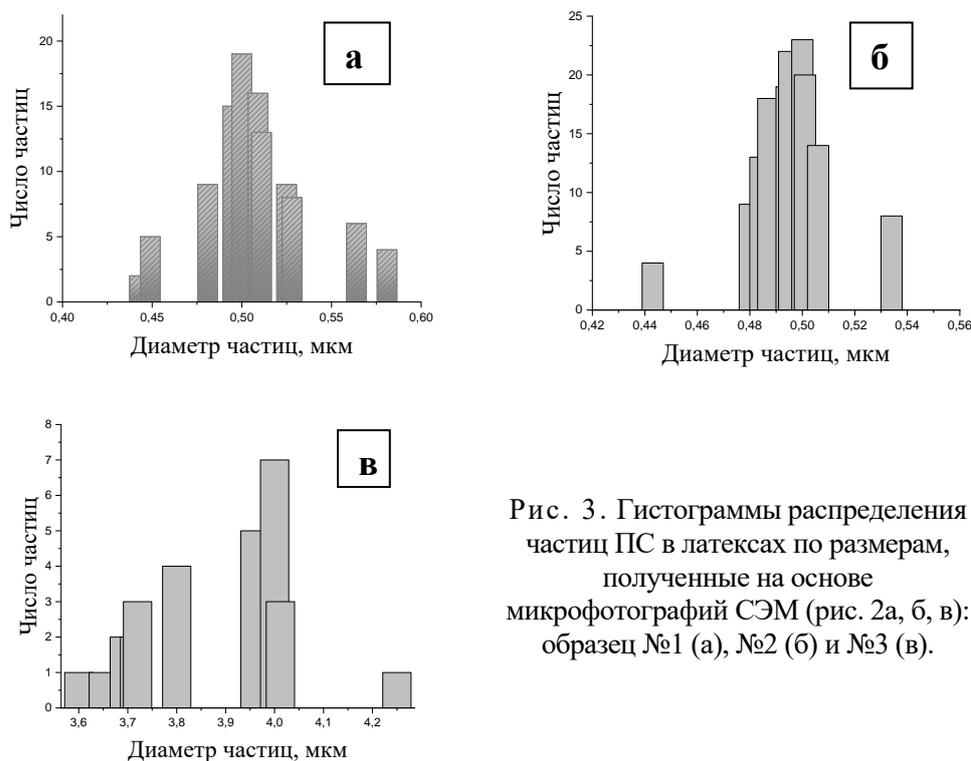


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц ПС в латексах по размерам, полученные на основе микрофотографий СЭМ (рис. 2а, б, в): образец №1 (а), №2 (б) и №3 (в).

Поведение УФ спектров пропускания для образца №2 разных концентраций частиц ПС в латексе демонстрирует рис. 4б. Наблюдается аналогичная с образцом №1 картина. С ростом концентрации частиц в латексе происходит существенное снижение светопропускания и сдвиг точки S-перегиба на спектре в область больших длин волн. Однако в этом случае существенное снижение светопропускания наблюдается уже при концентрациях частиц в латексе 0.05% (3) и выше, а точка S-перегиба на спектре уже проявляется для латекса с концентрацией частиц 0.2% (5) и выше. Точка перегиба для УФ спектра (5) отвечает  $\sim 0.6$  мкм, а для

спектра (6)  $\sim 0.8$  мкм. Это свидетельствует о том, что агрегация частиц для образца №2 начинается при меньших концентрациях (0.2% и выше), по сравнению с образцом №1, в котором агрегация частиц происходит при концентрациях латекса выше 1%. Следовательно, можно утверждать, что микрочастицы ПС с поверхностью, модифицированной карбоксильными группами, имеют большую склонность к агрегации с ростом их концентрации в латексе, по сравнению с частицами, имеющими на поверхности аминогруппы. В пользу этого утверждения свидетельствуют и микрофотографии на рис. 2, которые показывают, что микрочастицы ПС, покрытые карбоксильными группами, имеют более плотную упаковку.

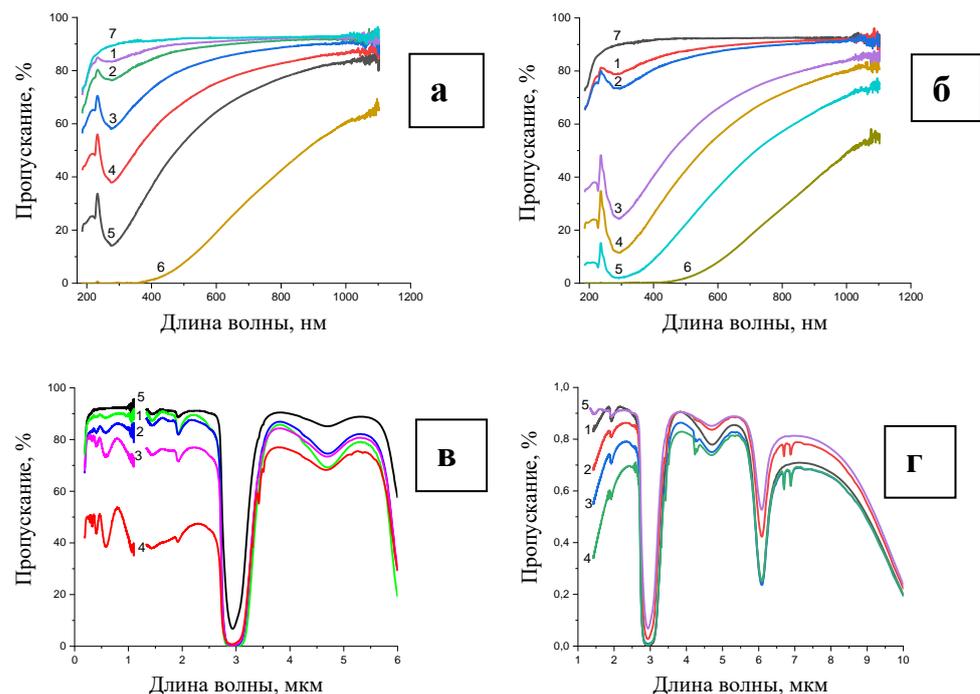


Рис. 4. УФ спектры пропускания латексов ПС (0.5 мкм) с амино (а) и карбоксильными (б) группами в поверхностном слое, с концентрацией microsфер 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.2 (5), 10% (6) и воды (7); ИК спектры пропускания латексов ПС (4 мкм) с карбоксильными группами в поверхностном слое (в), с концентрациями microsфер 0.02 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 10% (4) и воды (5); (г) ИК спектры на основе смеси латексов ПС (0.5 мкм) с амино и карбоксильными группами в поверхностном слое с концентрацией частиц 0.1 (1), 0.4 (2), 1.0 (3), 1.5% (4) и воды (5).

На рис.4в представлены ИК спектры пропускания для образца №3 при разных концентрациях микрочастиц ПС в латексе. Наиболее существенное снижение светопропускания для частиц размером 4 мкм наблюдается при концентрациях частиц в латексе 0.1% и выше. Особенно

заметное снижение пропускания света наблюдается для образца с концентрацией частиц 10% (4). Точка S-перегиба снижения пропускания света за счет рассеяния на микрочастицах, скорее всего, еще не наблюдается или лежит на длине волны  $\sim 3.0-3.5$  мкм. Таким образом, можно заключить, что агрегация крупных частиц (4 мкм) с карбоксильным покрытием до концентраций латекса 10% не происходит.

Рис. 4г демонстрирует ИК спектры пропускания образца №4 при разных концентрациях частиц в латексе. Поскольку мы в этом случае имеем дело с мелкими частицами (0.5 мкм), которые своими размерами лежат на границе УФ и видимого диапазонов, то использовать метод ИК спектроскопии для оценки размеров микрочастиц ПС не имеет смысла. Поскольку для проявления дифракционного рассеяния на частицах в мутной среде необходимым условием является  $\lambda \approx d$ , где  $d$  – размер рассеивающей частицы [1-4]. Тем не менее, и в этом случае из ИК спектров видно, что рост концентрации частиц в латексе ведет к снижению светопропускания.

На рис. 5 представлены распределения частиц по размерам, полученные на основе спектроскопических данных (рис. 4), по методике детально описанной в [1-4]. Полученные распределения частиц по

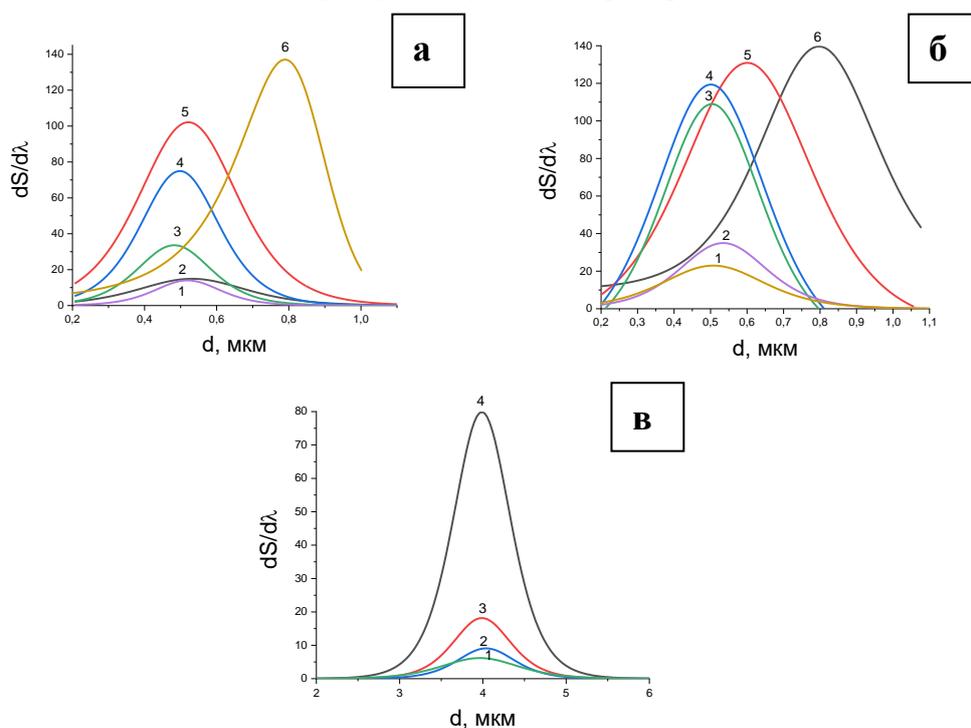


Рис. 5. Распределение рассеивающих частиц ПС в латексе по размерам, полученное дифференцированием спектра рассеяния по длине волны, (а) - для рис.4а, (б) – рис. 4б, (в) – рис. 4в

размерам на рис. 5а-в демонстрируют, что светорассеяние на частицах ПС растет с ростом их концентрации в латексе, а сдвиг максимума на распределении свидетельствует об агрегации частиц в латексе.

Для контроля полученных спектроскопических данных о средних размерах микросфер и их распределении по размерам в латексе использовался метод ДСР. На рис. 6 представлены распределения частиц ПС по размерам в изучаемых латексах, полученные данным методом. Видно, что данные, полученные спектроскопическим методом и методом ДСР хорошо согласуются в определении среднего размера рассеивающих микросфер ПС в латексах, а также отвечают заявленным производителем размерам частиц (данные метода СЭМ).

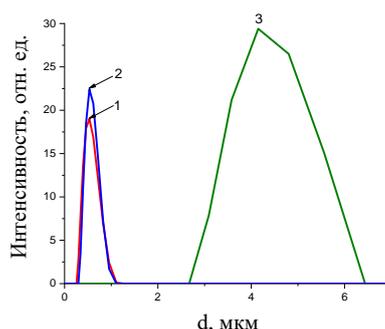


Рис. 6. Распределение частиц по размерам для образцов латексов №1(1), 2(2) и 3(3). Данные метода ДСР.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что предлагаемый нами спектроскопический метод можно с успехом использовать для изучения морфологии латексов с размерами микрочастиц, лежащих в УФ, видимом и ИК диапазонах, что подтверждается независимыми методами электронной микроскопии и ДСР.

*Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.*

### Список литературы

1. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn K.-J., Пахомов П.М. // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50Б. N 6. С. 1116.
2. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Malanin M.N. Polymeric Materials. Kerala (India): Transworld Research Network, 2009. P. 50-70.
3. В.Е.Ситникова, С.Д.Хижняк, П.М.Пахомов. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. N 6. С. 800.
4. Маркова А.И., Ярусов М.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87, N 6. С. 880.
5. Н. В. Амелина, П. С. Беляев, А. С. Клинков, М. В. Соколов: монография. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 80 с.

6. Чечик О.С. Состояние отечественного рынка латексов // Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. № 12. С. 8-9.
7. Шашок Ж.С. Технология эластомерных композиций / Ж.С. Шашок, К.В. Вишневецкий. – Минск БГТУ, 2014. – 100 с.
8. Microspheres: Medical and Biological Applications. (Eds A.Rembaum, Z.Tokes). CRC Press, Boca Raton, FL, 1988
9. Polymeric Nanoparticles and Microspheres. (Eds P.Guiot, P.Couvreur). CRC Press, Boca Raton, FL, 1986
10. L.Illum, S.D.Davis, J. Parent. Sci. Technol., 36, 242 (1982)
11. S.D.Davis, L.Illum. Br. Polym. J., 15, 160 (1983)
12. Прокопов Н И, Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
13. Шевченко Н.Н. // Коллоидный журнал. 2013. Т 75. № 4. с. 511–523
14. Десятков А.В., Пономарева Н.Р., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Будницкая Ю.М., Серенко О.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т.23. №5 (98). С.32.
15. Елисеева В.И., Жаркова Н.Г., Евко Э.И., Лукьянович В.М. //Высокомолекулярные соединения. 1967. Т (А) IX. №11. С. 2478

*Об авторах:*

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

ИВАНОВА Александра Ивановна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии Тверского государственного университета, химико-технологический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: sveta\_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии, химико-технологический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

**SPECTROSCOPIC METHOD FOR STUDYING  
THE MORPHOLOGY OF LATEXES**

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

Tver State University, Tver

The morphology of latexes (aqueous solutions of spherical polystyrene (PS) particles with carboxyl and amino groups on the surface of the particles) was studied using UV and IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and dynamic light scattering (DLS). Using SEM micrographs of latexes, histograms of the size distribution of PS particles were constructed. Similar size distribution curves for PS particles in latexes were obtained using IR and UV spectroscopy methods. Good agreement was established between the data of IR and UV spectroscopic methods and the independent methods of SEM and DLS.

**Keywords:** *latex, PS microspheres with a surface modified with amino and carboxyl groups, SEM, DLS, UV and IR spectroscopy methods, particle size distribution.*

Дата поступления в редакцию 24.10.2023.

Дата принятия в печать 16.11.2023.