

УДК 541.64: 543.421/.424
DOI 10.26456/vtchem2022.3.18

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ МОРФОЛОГИИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

А.И. Маркова¹, Е.О. Фомин², В.О. Ватаманюк¹, А.И. Иванова¹,
С.Д. Хижняк¹, Е.С. Трофимчук², П.М. Пахомов¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Методами ИК спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология высокопористых пленок на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с различным диаметром пор. С помощью метода СЭМ построены гистограммы распределения пор по размерам. Аналогичные гистограммы получены с помощью метода ИК спектроскопии. Установлено хорошее согласие между данными двух независимых методов, что подтверждает возможность использования метода ИК спектроскопии для характеристики наличия и размеров пор в микронном диапазоне для полимерного образца.

Ключевые слова: высокопористые пленки полиэтилена, сканирующая электронная микроскопия, ИК спектроскопия, средний размер пор, распределение пор по размерам.

Применение полимерных материалов в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и сфере производства товаров народного потребления в настоящее время получило широкое распространение [1, 2]. Среди большого числа синтетических полимеров производство полиэтилена (ПЭ) является наиболее крупнотоннажным. В настоящий момент выпускается большое количество различных марок ПЭ, которые отличаются друг от друга по молекулярной массе, степени ветвлений, степени кристалличности, прочности и ряду других характеристик. Эти особенности строения и свойства ПЭ определяют сферы его применения. ПЭ используется при производстве пищевых и технических пленок, медицинских имплантов, тары и упаковки, изоляции трубопроводов и др. [3-5]. На основе ПЭ делают также пористые материалы [6], которые находят свое применение в качестве гидроизоляционных и антикоррозионных покрытий, фильтрационных и разделительных мембран. Они являются химически стойкими, нетоксичными и обладают достаточно хорошим комплексом механических характеристик.

Пористые полимерные материалы, с точки зрения оптики, относятся к «мутным» средам. В этом случае из-за наличия пор в полимерной матрице происходит рассеяние света, что приводит к

снижению интенсивности проходящего через образец света. На данном эффекте основан принцип нового неразрушающего спектроскопического метода для характеристики морфологии пористых материалов [7-10]. С помощью этого метода можно определять средние размеры пор и их распределение по размерам, что имеет первостепенное значение при определении областей использования данных пористых материалов.

Целью настоящей работы является использование ИК спектроскопического метода для анализа морфологии высокопористых пленок, полученных на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП).

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования были использованы пористые пленки на основе промышленного ПЭВП (ПЭ, ООО «Унипак-Л», $M_w=200$ кДа, толщина пленки 30 мкм). Для этого исходную пленку одноосно вытягивали в среде н-гептана (ч.д.а., Химмед) при температуре 20-25°C на 150% со скоростью 5 мм/мин с последующим удалением н-гептана путем выдувания потоком сжатого воздуха. В подобных условиях в полимере происходит формирование пористой структуры по механизму делокализованного крейзинга [11]. Объемная пористость в таких пленках составляет 40%, а поры представляют собой щели длиной 100–150 нм и шириной 20-25 нм [12]. Полученные мезопористые мембраны ПЭ пропитывали сверхразветвленным полиэтоксисилоксаном (СПЭОС, синтезирован в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова, $M_w=30$ кДа, плотность 1,17 г/см³, вязкость 18,8 спз, эффективный диаметр молекул 2-5 нм), который при выдерживании образцов в парах 10% раствора HCl в течение 24 ч непосредственно в парах полимера превращался в $SiO_2 \cdot nH_2O$ [13]. Полученные композиты промывали деионизированной водой и высушивали при температуре 20-25°C до постоянной массы. Содержание SiO_2 , определенное методом термогравиметрии в условиях нагрева образцов в открытом фарфоровом тигле в атмосфере воздуха от 25 до 700°C со скоростью 10°C/мин на приборе Mettler-TG50, составило 35–38 мас.%. Далее композиты ПЭ- SiO_2 нагревали при 160°C в течение 1 ч в среде полиэтиленгликоля (ПЭГ-400, Мерк) – **образец №1** и в среде парафинового масла (ПМ) – **образец №2**. Ранее было показано [14], что в процессе нагрева подобных композитов выше температуры плавления полимерной матрицы (для ПЭВП $T_{пл}=130^\circ C$) происходит перераспределение полимера в объеме, и его значительная часть мигрирует на поверхность. Одновременно освободившееся пространство заполняется жидким компонентом. Привес образцов после нагрева, определенным методом гравиметрии с помощью электронных весов AND ER-182A, составил 35 мас.%. Высокопористые пленки ПЭ получали путем последовательного вымывания введенной жидкой

среды: ПМ хлороформом (х.ч., Химмед) и ПЭГ-400 деионизированной водой в течение 1 ч и фазы SiO₂ плавиковой кислотой в течение 1 мин. Далее пленки тщательно промывали водой и высушивали до постоянной массы, которая оказалась близка к массе исходного пленочного образца ПЭ. Для определения объемной пористости полученные пористые пленки пропитывали низкокипящей и хорошо смачивающей жидкостью – н-пентанолом (х.ч., Химмед, плотность 0,814 г/см³). Оказалось, что пористость образца №1 составляет 69 об.% и №2 – 54 об.%.

Для определения средних размеров и распределения пор по размерам использовали два пористых образца, полученных по описанной выше методике, используя нагрев в среде ПЭГ-400 (**образец №1**) или в среде ПМ (**образец №2**), а также для сравнения проводили анализ монолитной пленки ПЭВП.

Анализ среднего размера пор и их распределения по размерам ИК спектроскопическим методом осуществляли в соответствии с методикой, представленной в работах [6-9]. Идея метода заключается в выделении в ИК спектре пропускания рассеивающей компоненты, связанной с ослаблением излучения, прошедшего через образец, за счет рассеяния излучения на порах. Выделяя в ИК спектре компоненту, связанную с рассеянием излучения на порах, путем вычитания из спектра монолитной пленки спектр пористой пленки (спектр вычитания) и дифференцируя спектр вычитания по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), легко получить распределение пор по размерам.

Для оценки размера пор методом ИК спектроскопии спектры пленочных образцов регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Vertex 70» (фирмы «Bruker») в режиме пропускания в диапазоне 400-7000 см⁻¹. Обработку спектральных данных осуществляли с помощью программ Orus и Origin.

Структурно-морфологические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп «JEOL JSM-6610LV», Япония). Гистограммы для пор в пленках ПЭВП строили на основе микроснимков, полученных методом СЭМ, с использованием программы ImagePro.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а, б представлены микрофотографии высокопористых пленок для образцов №1 и №2, описанных ранее, полученные методом СЭМ. Видно, что большая часть пор имеют правильные округлые формы, а некоторые поры слились друг с другом. Следует отметить, что образец №2 имеет меньший размер пор, по сравнению с образцом №1. Кроме того, при большем увеличении (рис. 1в, г) на поверхности

образца №2 наблюдается значительное число частиц SiO_2 со средним размером около 200 нм.

Результаты математической обработки микроснимков рис. 1 а, б с помощью программы ImagePro демонстрирует рис. 2. Средний размер пор, определенный из гистограмм рис. 2 составляет для образца №1 ~ 4,5 мкм, а для образца №2 ~ 3,0 мкм.

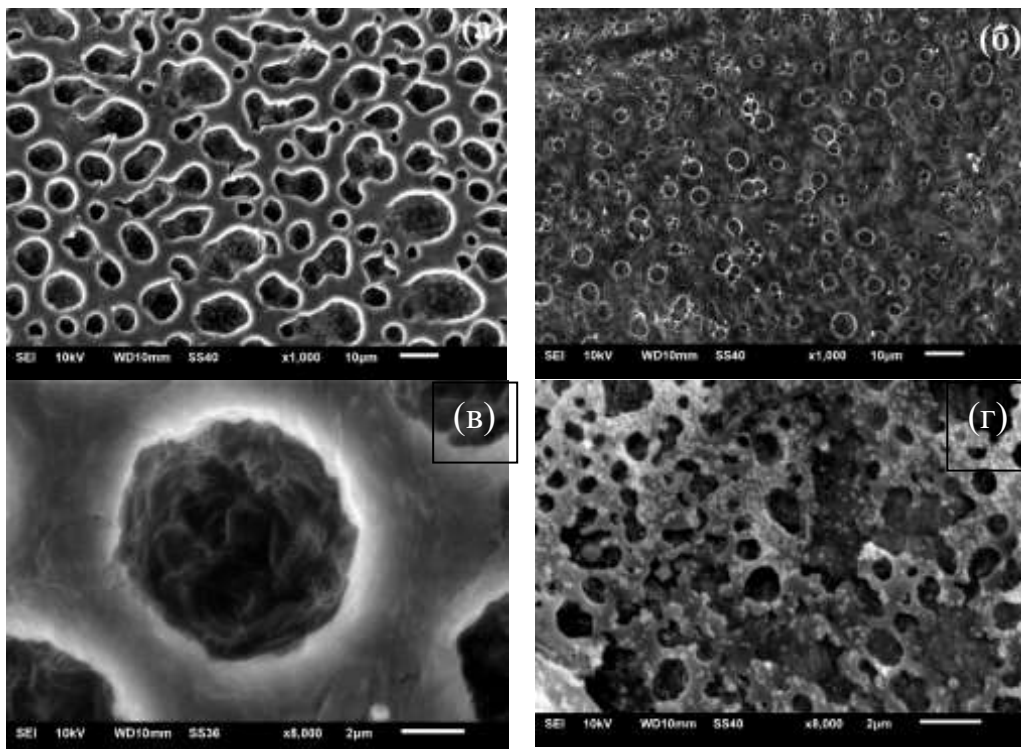


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ поверхности высокопористых пленок ПЭВП: образец №1 (а, в) и образец №2 (б, г)

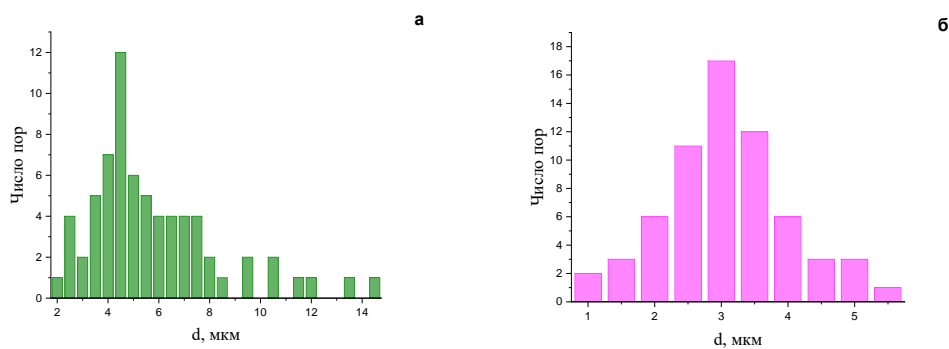


Рис. 2. Гистограммы распределения пор по размерам для высокопористых пленок ПЭВП, полученные на основе микрофотографий (рис. 1 а, б): для образца № 1 (а) и № 2 (б)

Рис. 3а демонстрирует ИК спектры высокопористых (образцы №1 и №2) и монолитной пленок, приводящий к снижению пропускания света. При этом спектр вычитания имеет характерный перегиб, свидетельствующий о том, что средний размер для обоих образцов находится в исследуемом ИК диапазоне длин волн [7-10]. Также следует отметить, что для образца №2 снижение светопропускания в высокочастотной области ИК спектра больше, чем для образца №1. Этот экспериментальный факт можно объяснить дополнительным проявлением рэлеевского рассеяния ($\lambda \gg d$, где λ – длина волны, а d – диаметр поры) в высокочастотной области спектра на наночастицах SiO₂. Поскольку в образце №2, по сравнению с образцом №1, содержится большое количество наночастиц SiO₂, о чем свидетельствуют электронные микроснимки, полученные при большем увеличении (рис.1в, г), то и снижение светопропускания за счет рассеяния для образца №2 происходит на большую величину.

Рис. 3б характеризует распределение пор по размерам, полученное путем обработки ИК спектров на рис. 3а. А на рис. 4 совмещены гистограммы распределения пор по размерам, полученные на основе методов СЭМ (рис. 2а, б) и ИК спектроскопии (рис. 3 б). Сравнивая данные двух независимых методов, можно заключить, что размеры и распределение пор по размерам неплохо согласуются между собой.

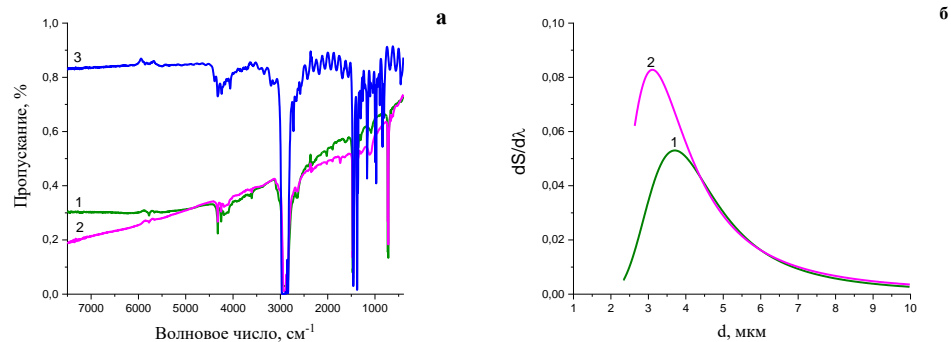


Рис. 3. а - ИК спектры пропускания для высокопористых образцов №1 (1), № 2 (2) и монолитной пленка ПЭВП (3), б - Распределение пор по размерам для образца №1 (1) и №2 (2), полученное на основе спектроскопических данных (рис. 3а)

Таким образом, в настоящей работе установлено, что предлагаемый ИК спектроскопический метод дает возможность оценить средний размер пор и получить их распределение по размерам в микронном диапазоне для высокопористых образцов ПЭВП, что подтверждено независимым методом СЭМ.

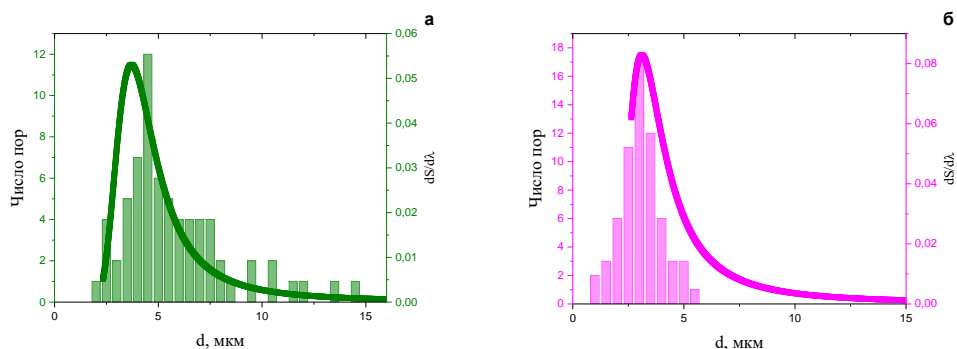


Рис. 4. Сопоставление гистограмм распределения пор по размерам, полученные на основе данных метода СЭМ (рис. 1а, б), и спектроскопических данных (рис. 3б); (а) - для образца №1, (б) - №2

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 20-13-00178) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы

1. Брык М.Т., Липатова Т.Э. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986.
2. Альперн В.Д. Полиэтилен 100: Новые рубежи. // Трубопроводы и экология, 2001, №3.
3. Теплов В.И. и др. Коммерческое товароведение. М.: ИТК «Дашков и К°», 2000.
4. Iordanidou Vasiliki, De Potter Patrick. Porous polyethylene orbital implant in the pediatric population. American Journal of Ophthalmology. September 2004, V. 138, № 3, P. 425-429.
5. Paxton N.C., Allenby M.C., Lewis P.M., Woodruff M.A. Biomedical applications of polyethylene. European Polymer Journal. September 2019, V. 118, P. 412-428.
6. Tan X.M., Rodrigue D.A. Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part II: Production Techniques with Polyethylene, Polydimethylsiloxane, Polypropylene, Polyimide, and Polytetrafluoroethylene Polymers. 2019, №11, P.1310; doi:10.3390/polym11081310.
7. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn К.-J., Пахомов П.М. // Высокомолекулярные соединения. 2008, Т. 50Б, N 6, С. 1116.
8. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Malanin M.N. Polymeric Materials. Kerala (India): Transworld Research Network. 2009. P. 50-70.
9. Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журнал прикладной химии. 2014, Т. 87, N 6, С. 800.
10. Маркова А.И., Ярусов М.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журнал прикладной спектроскопии. 2020, Т. 87, N 6, С. 880.
11. Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Bagrov D.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. The structural evolution of high-density polyethylene

- during crazing in liquid medium. // European Polymer Journal. 2015, №66, P. 458–469.
12. Dudnik A.O., Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Rukhlya E.G., Nikitin L.N., Yaminsky I.V., Volynskii A.L. Evolution of the Nanoporous Structure of High-Density Polyethylene during Drawing in Supercritical Carbon Dioxide. // Macromolecules. 2018, V.51, №3, P.1129–1140. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02177.
 13. Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Мешков И.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Музафаров А.М. Нанокompозиты на основе полиэтилена и модифицированных форм кремнезема // Российские нанотехнологии. 2015, Т.10, №11-12, С.7580
 14. Trofimchuk, E.S., Meshkov, I.B., Kandlina, M.N., Nikonorova, N.I., Muzafarov, A.M., Malyshkina, I.A., Moskvina, M.A., Grabovenko, F.I., Volynskii, A.L., Polyethylene–Silica Nanocomposites with the Structure of Semi-Interpenetrating Networks. // Macromol. Mater. Eng. 2019, V.304, №11. P. 1900430. <https://doi.org/10.1002/mame.201900430>.

Об авторах:

МАРКОВА Алена Игорьевна – аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); г. Тверь, e-mail: alenamarkova1992@gmail.com

ФОМИН Евгений Олегович – студент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (119234, город Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1); e-mail: evgeniy_fomin_2000@bk.ru

ВАТАМАНИЮК Владимир Олегович – бакалавр кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: oboroten-11@mail.ru

ИВАНОВА Александра Ивановна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ТРОФИМЧУК Елена Сергеевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (119234, город Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1); e-mail: elena_trofimchuk@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

IR SPECTROSCOPIC METHOD FOR THE CHARACTERIZING OF THE MORPHOLOGY OF HIGHLY POROUS POLYETHYLENE FILMS

A.I. Markova¹, E.O. Fomin², V.O. Vatamanyuk¹, A.I. Ivanova¹,
E.S. Trofimchuk², S.D. Khizhnyak¹, P.M. Pakhomov¹

¹Tver State University, Tver

²Lomonosov Moscow State University, Moscow

The morphology of highly porous films based on high-density polyethylene (HDPE) with different pore diameters was studied by IR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Using the SEM method, histograms of pore size distribution were constructed. Similar histograms were obtained using the IR spectroscopy method. A good agreement between the data of two independent methods was established, which confirms the possibility of using the IR spectroscopy method to characterize the presence and size of pores in the micron range for a polymer sample.

Keywords: *highly porous polyethylene films, scanning electron microscopy, IR spectroscopy, average pore size, pore size distribution.*