

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.Е. Ситникова¹, С.Д. Хижняк¹, И.С. Курындин², Г.К. Ельяшевич²,
П.М. Пахомов¹

¹Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Исследована морфология пористых пленок полиэтилена (ПЭ), полученных в процессе, основанном на экструзии расплава. С помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии сделаны выводы об однородности пористого материала, определена общая пористость образцов, а также средние диаметры пор и их распределение по размерам.

Ключевые слова: пористые пленки, полиэтилен, спектроскопический подход, общая пористость, распределение пор по размерам.

Формирование различных пористых полимерных материалов является актуальной проблемой науки и технологии высокомолекулярных соединений. Пористые полимеры находят применение в промышленности в качестве тепло- и звукоизолирующих, демпфирующих материалов, элементов облегченных конструкций; в быту, медицине и химической технологии – в качестве адсорбентов, впитывающих материалов, хроматографических сорбентов и носителей [1; 2]. Они незаменимы в технологии фильтрации. Одной из важных характеристик полимерных мембран при их эксплуатации является химическая стойкость по отношению как к компонентам разделяемой смеси, так и к веществам, используемым в качестве вспомогательных. Особое внимание уделяется пористым материалам из такого традиционного полимера, как полиэтилен [3; 4], который характеризуется высокой химической стойкостью по отношению к органическим растворителям, кислотам и щелочам. К пористым пленкам, используемым как мембраны в процессах фильтрации и разделения жидких сред, предъявляются особые требования относительно размера пор. Таким образом, важной задачей является разработка эффективных методов, позволяющих характеризовать размеры пор в пористых материалах, что и является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Пористые пленки были получены из линейного полиэтилена высокой плотности с $M_w = 2.5 \times 10^5$, $M_w / M_n = 9.6$ и температурой плавления $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$. Процесс формирования пористой структуры пленок включает ряд последовательных стадий: экструзия расплава полимера через плоскощелевую фильеру, отжиг в изометрических условиях при температуре 130°C , одноосное растяжение при комнатной температуре

(так называемая «холодная» вытяжка, именно на этой стадии происходит непосредственно процесс порообразования) и термофиксация сформированной пористой структуры выдерживанием при повышенной температуре [3; 4]. С целью увеличения размера пор полученные в процессе «холодной» вытяжки пористые пленки (ПЭ-1) подвергали дополнительной вытяжке при повышенной температуре. Пленки ПЭ-2 были получены вытяжкой образцов ПЭ-1 в 2 раза при температуре 110°C (первая «горячая» вытяжка). Пленки ПЭ-3 были приготовлены растяжением образцов ПЭ-2 при тех же условиях (вторая «горячая» вытяжка).

В качестве сравнения были исследованы также монолитные пленки сразу после экструзии.

Общую пористость образцов (P) измеряли гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле [4]:

$$P = [(\rho - \rho_p) / \rho] \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где ρ – плотность монолитного образца ПЭ высокой плотности, которая составляла 950 кг/м³; ρ_p – плотность пористой пленки, определенная взвешиванием.

Исследуемые пористые ПЭ пленки имели характеристики указанные ниже в таблице.

Т а б л и ц а

Характеристики пористых ПЭ пленок

	ПЭ-1	ПЭ-2	ПЭ-3
Толщина, мкм	17	13	8
Общая пористость, % (гравиметрический метод)	39	52	58

Спектроскопический метод [5; 6] был использован для определения общей пористости образцов и распределения пор по размерам. В этом случае оцениваются размеры всех типов пустот: сквозных, открытых к поверхности и замкнутых пор.

При прохождении электромагнитного излучения через полимерный образец толщиной l происходит ослабление падающего излучения за счет процессов поглощения и рассеяния. Уменьшение интенсивности падающего света пропорционально коэффициенту ослабления или экстинкции ε , включающего в себя компоненты поглощения ε_A и рассеяния ε_S , связанные между собой следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_S, \quad (2)$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I} = \frac{D}{l} \quad \text{или} \quad D = \varepsilon_A l = k_A c l, \quad (3)$$

$$\varepsilon_S = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_S} = \frac{S}{l} \quad \text{или} \quad S = \varepsilon_S l \sim k_S c l, \quad (4)$$

где D – оптическая плотность; S – величина рассеяния излучения; k_A и k_S – коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно; c – концентрация поглощающих или рассеивающих центров; I_0 – интенсивность падающего света; I_S и I – соответственно интенсивности рассеянного и прошедшего через образец излучения.

Для наблюдения эффекта рассеяния также должны выполняться два условия:

$$\Delta n = |n_M - n_C| > 0, \quad 5)$$

$$\Delta \rho = |\rho_M - \rho_C| > 0, \quad 6)$$

где ρ_M , n_M и ρ_C , n_C – соответственно плотности и показатели преломления материала матрицы и рассеивающих частиц.

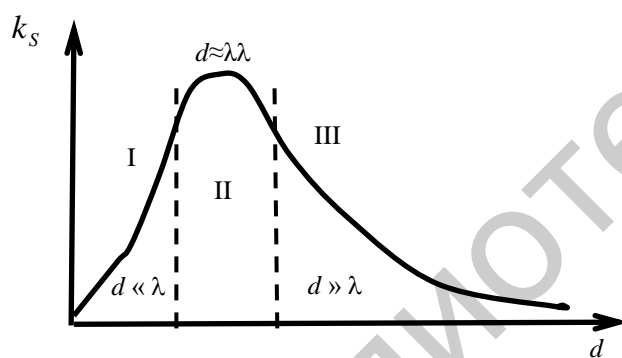


Рис. 1. Зависимость коэффициента рассеяния от размера рассеивающих частиц:

I – область рэлеевского рассеяния; II – область дифракционного рассеяния; III – область рассеяния Ми; d – размер рассеивающего объекта, λ – длина волны падающего на образец излучения

В зависимости от соотношения между размерами рассеивающих частиц (в нашем случае – пор) и длиной волны проходящего через образец электромагнитного излучения доля рассеянного света будет различной. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента рассеяния k_S для случая рэлеевского рассеяния, рассеяния Ми и дифракционного рассеяния. Максимальный эффект рассеяния достигается в случае, когда размеры пор сопоставимы с длиной волны падающего излучения. Исключая эффект поглощения излучения самим полимером (путем вычитания из спектра пористого образца спектра монолитного той же толщины для всего доступного диапазона, например ИК), получим спектр рассеяния падающего излучения пористым образцом. Зная, что максимальный коэффициент рассеяния достигается в случае $d \approx \lambda$, путем дифференцирования кривой рассеяния пористого полимера получим распределение пор по размерам. В случае гауссова распределения пор точка перегиба на кривой рассеяния будет соответствовать среднему диаметру пор.

Общую пористость образца определяют как отношение объема всех пор к полному объему пористого образца. Толщина пористого материала l является суммой толщин монолитной l_M и пористой l_P частей: $l=l_M + l_P$. При оценке толщины пленки измеряется мнимая толщина l . Для монолитной пленки l и l_M будут совпадать. Таким образом, с увеличением доли свободного объема в полимерного образце для одной и той же эффективной толщины происходит уменьшение содержания полимера в пленке. Другими словами, чем меньше пористость образца, тем больше будет интенсивность поглощенного излучения. Для оценки общей пористости использовали аналитическую полосу поглощения, обладающую достаточной интенсивностью для данной толщины образца. При одной и той же толщине пленки экстинкция монолитного образца будет выше, чем для пористого. Таким образом, можно рассчитать общую пористость полимерной пленки по формуле

$$\alpha = \frac{\varepsilon_A^0 - \varepsilon_A}{\varepsilon_A^0} 100\%, \quad (7)$$

где ε_A^0 и ε_A – значения экстинкции, обусловленные поглощением монолитного и пористого образцов соответственно, определяя оптическую плотность D в максимуме выбранной ИК-полосы поглощения.

Основными методами исследования являлись методы оптической (ИК и УФ) спектроскопии. Запись ИК-спектров в среднем диапазоне (от 400 до 7000 см^{-1} или от 1,4 до 25,0 $\mu\text{м}$) осуществляли на Фурье-ИК-спектрометре «Equinox 55». Электронные спектры в видимой и УФ области (от 190 до 900 нм) записывали на спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific». Оптические спектры записывались в разных участках пленки, а затем определялись усредненные показатели. В качестве независимого контролирующего метода использовался метод сканирующей электронной микроскопии. Размеры и распределение пор в объеме полимерной матрицы анализировали с помощью электронного микроскопа «JEOL 6610LV».

Результаты и обсуждение

Метод ИК-спектроскопии. Как видно из ИК спектров, пленка ПЭ-1 (рис. 2, а), полученная с использованием холодной вытяжки, имеет более неоднородную структуру (т.е. имеет поры с большим разбросом по размерам в различных участках пленки), чем пленки, полученные при первой и второй горячей вытяжке (рис. 2, б, в).

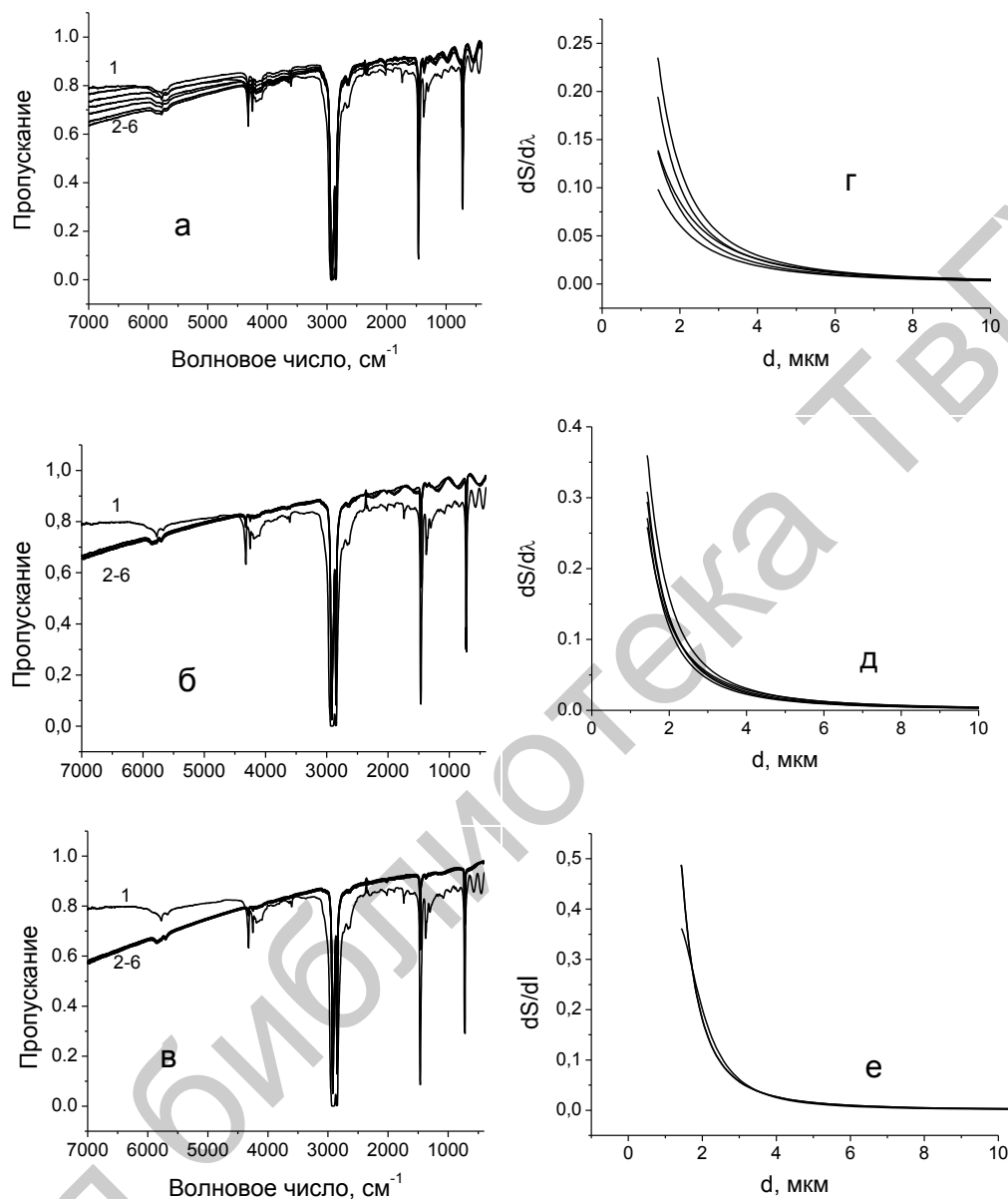


Рис. 2. ИК-спектры ПЭ пленок: ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б) и ПЭ-3 (в) и распределения пор по размерам для ПЭ-1 (г), ПЭ-2 (д) и ПЭ-3 (е), где 1 – спектр монолитной пленки ПЭ, 2–6 – спектры, записанные в разных местах пористых пленок

Полученное с помощью ИК спектроскопического метода распределение пор по размерам (рис.2, г, д, е) показывает, что средний размер пор лежит за пределами используемого ИК диапазона. Но даже этих данных достаточно, чтобы сделать определенные выводы. Например, при расположении на одном графике по одному характерному спектру

от каждой пленки (рис. 3, а) видно, что наибольшие размеры пор имеют пленки ПЭ-3, а наименьшие – ПЭ-1.

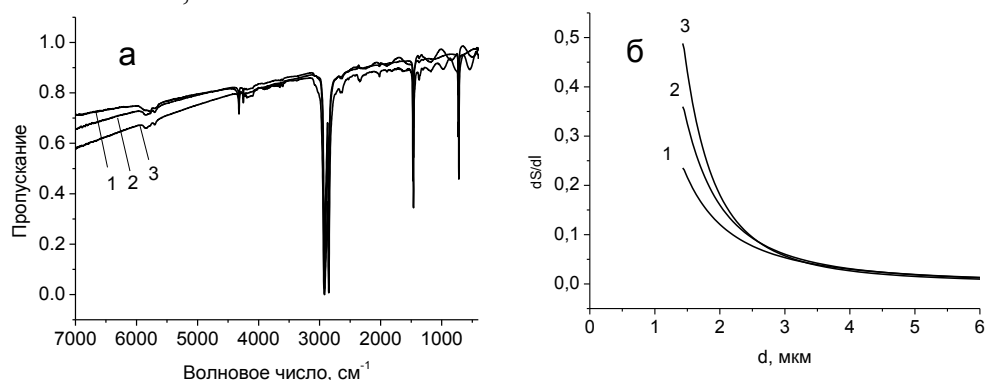


Рис. 3. ИК спектры пористых пленок (а) и распределения пор по размерам (б) для образцов ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2) и ПЭ-3 (3)

Изменение размера пор в ПЭ пленках в зависимости от условий их получения также демонстрирует электронно-микроскопические картины их поверхности (рис. 4). Компьютерный анализ [7] этих картин показывает, что с ростом суммарной степени вытяжки ПЭ пленок увеличивается доля поверхности, занятая порами, и возрастает средний размер пор.

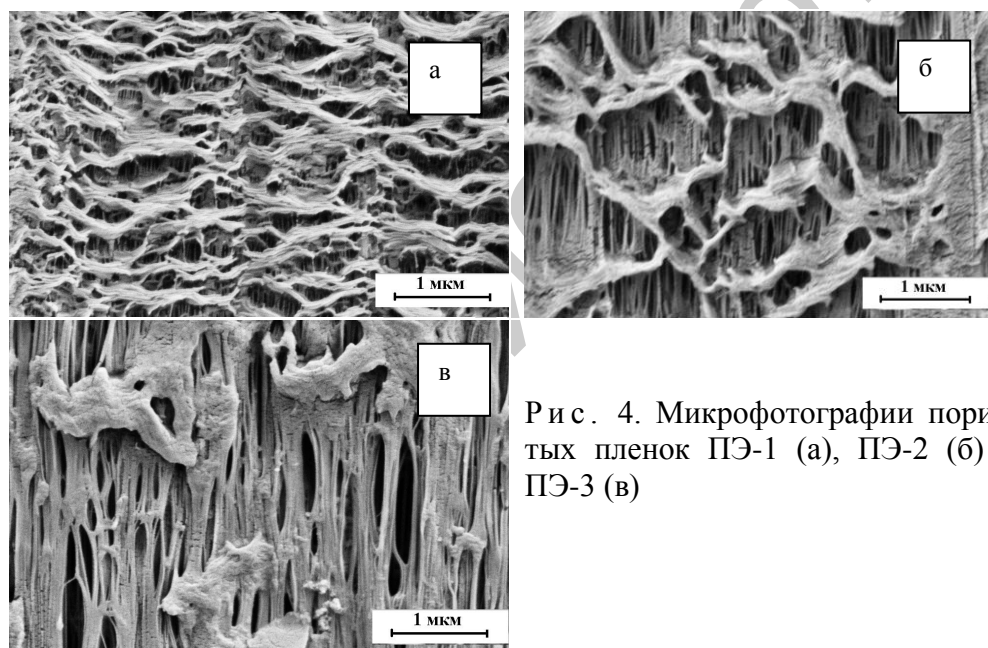
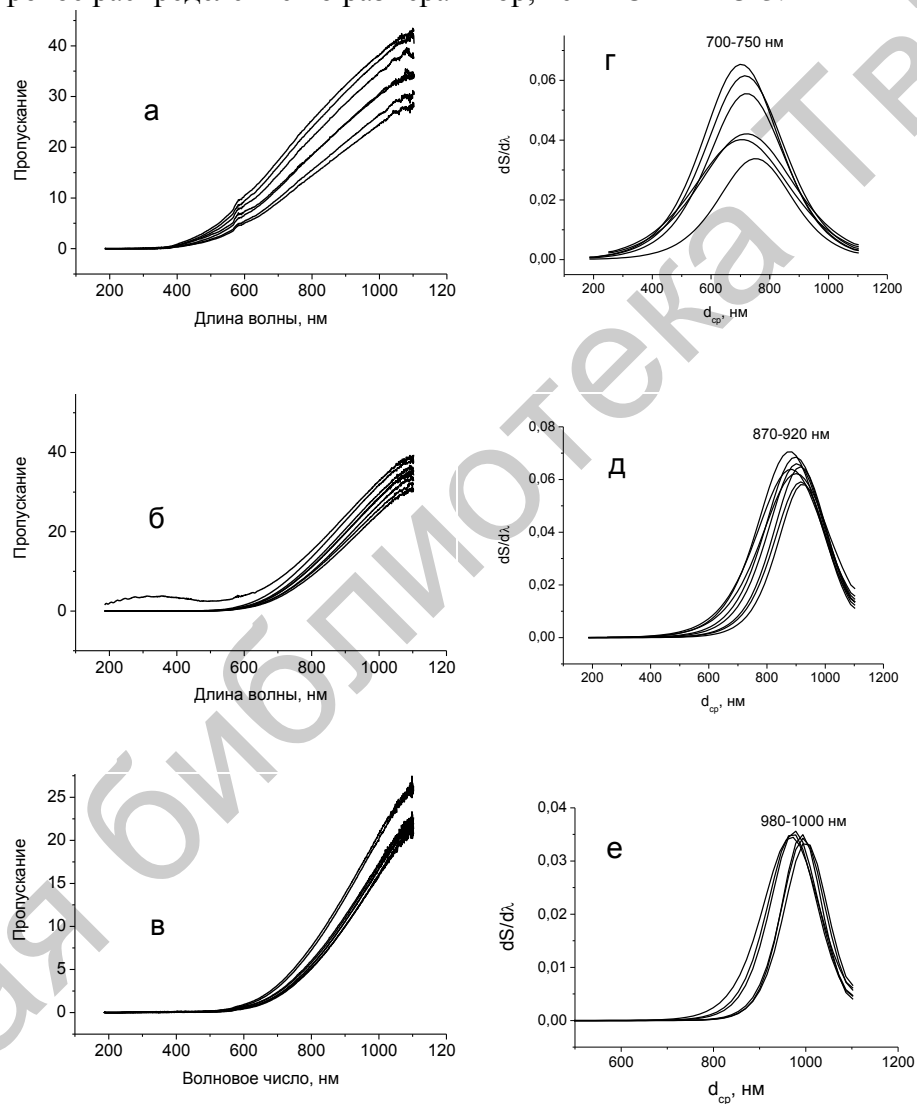


Рис. 4. Микрофотографии пористых пленок ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б) и ПЭ-3 (в)

Поскольку, как показывают рис. 2 и 3, средний размер пор исследуемых пленок меньше 1 мкм, то для его определения использовали электронную спектроскопию с диапазоном длин волн от 190 до 900 нм.

Метод УФ-спектроскопии. Поскольку для электронной спектроскопии выполняются те же законы оптики, что и для ИК спектроскопии, то развиваемый нами спектроскопический подход был распространен на весь оптический диапазон длин волн. УФ спектры на рис. 5 (а–в) также подтверждают, что пленка ПЭ-1 обладает большей неоднородностью по размерам пористой структуры, чем пленки ПЭ-2 и ПЭ-3. Действительно, рис. 5 г–е демонстрирует, что образец ПЭ-1 имеет более широкое распределение по размерам пор, чем ПЭ-2 и ПЭ-3.



Р и с . 5. УФ спектры пленок ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (в) и ПЭ-3 (д) и распределения пор по размерам для ПЭ-1 (г), ПЭ-2 (д) и ПЭ-3 (е)

В зависимости от исследуемого участка пленки средние размеры пор ПЭ-1 находятся в диапазоне от 700 до 750 нм. Поскольку форма распределения по размерам пор существенно асимметрична, то можно сделать также вывод, что имеет место более высокая концентрация пор с размерами, меньшими среднего значения.

Средний размер пор для пленки ПЭ-2 практически не различается в разных участках пленки и составляет примерно 900 нм. Для пленки ПЭ-3 средний размер пор выше, чем для пленок ПЭ-1 и ПЭ-2, и лежит в диапазоне от 980 до 1000 нм.

Совместив некоторые УФ-спектры пленок на одном графике (рис. 6, а), видим, что в результате горячей вытяжки пористых ПЭ пленок в них уменьшается светопропускание и увеличивается рассеяние на порах, при этом размер пор увеличивается (рис. 6,б). Микрофотографии поверхности пористых пленок (рис. 4) подтверждают результаты спектроскопических расчетов размеров пор.

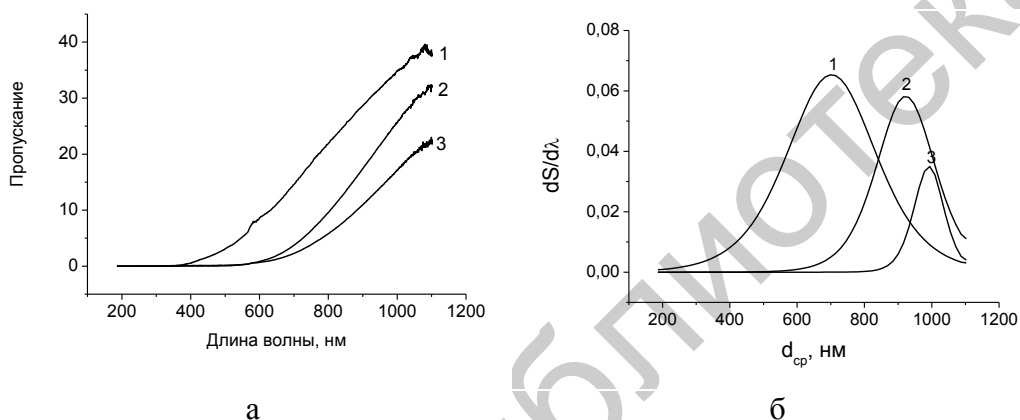


Рис. 6. УФ-спектры (а) и распределения пор по размерам (б) для пористых пленок ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2) и ПЭ-3 (3)

Определение общей пористости. Общая пористость полимерных пленок была рассчитана по формуле (7). Для этого значения оптической плотности были нормированы на единицу толщины. Это соответствует коэффициенту экстинкции, выраженному в обратных сантиметрах и рассчитываемому по формуле (2).

Так, общая пористость, рассчитанная на длине волны 950 нм и отнесенная к толщине пленки, равна соответственно 39,6; 42,4; 58,2%, что находится в хорошем согласии с данными, полученными гравиметрическим методом (см. таблицу).

На основе полученных данных можно сделать вывод, что применение методов оптической спектроскопии дает важную информацию о структуре пористых пленок. Результаты, полученные методами оптиче-

ской спектроскопии, хорошо согласуются с данными метода сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00219-а и 13-03-12071-офи-м)

Список литературы

1. Дыгнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975.
2. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны // Пер. с англ. под ред. В.К. Ежова. М.: Химия, 1991.
3. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. Патент РФ № 2140936. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения. 1997.
4. Курындин И.С., Розова Е.Ю., Vukošek V., Ельяшевич Г.К. // Высокомолекулярное соединение, 2010. Т. 52 А, № 12. С. 2123–2130.
5. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. Патент РФ №2310188. Спектроскопический способ определения пористости материалов. 2008.
6. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. Патент РФ № 2301986. ИК-спектроскопический способ определения размера пор микропористого материала. 2008.
7. Новиков Д.В., Курындин И.С., Vukošek V., Ельяшевич Г.К. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 11. С. 2176–2182.

**STUDY OF POROUS POLYETHYLENE FILMS
BY OPTICAL SPECTROSCOPY**

**V.E. Sitnikova¹, S.D. Khizhnyk¹, I. S. Kuryndin², G. K. Elyashevich²,
P.M. Pakhomov¹**

¹Tver State University, Tver

² Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Science, St. Petersburg

The morphology of the porous film of polyethylene (PE) produced in a process based on melt extrusion was studied. Using the methods of IR and UV spectroscopy conclusions about the homogeneity of the porous material, determined the overall porosity of the samples, and average pore diameters and their size distribution.

Keywords: porous film, polyethylene, the spectroscopic approach, overall porosity, pore size distribution

Об авторах:

СИТНИКОВА Вера Евгеньевна – аспирант кафедры физической химии, Тверской государственной университет, e-mail: kresenka@gmail.com

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

КУРЫНДИН Иван Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИВС РАН, e-mail: isk76@mail.ru

ЕЛЪЯШЕВИЧ Галина Казимировна – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ИВС РАН, профессор, e-mail: elya@hq.macro.ru

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