

УДК 541.64:543.422.4

ВЛИЯНИЕ ИМЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА УФ-СПЕКТРЫ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В.Е. Ситникова¹, С.Д. Хижняк¹, И.С. Курьиндин²,
Г.К. Ельяшевич², П.М. Пахомов¹**

¹Тверской государственной университет
Кафедра физической химии

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

С помощью метода УФ-спектроскопии исследовано влияние иммерсионных жидкостей на величину рассеяния в спектрах пористых пленок полиэтилена (ПП), трековых мембран из полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с различным размером пор. Показано, что использование иммерсионной жидкости с коэффициентами преломления, близкими к значению показателя преломления полимерной матрицы, приводит к нивелированию эффекта рассеяния в УФ-спектрах.

Ключевые слова: пористые пленки из ПЭ, ПП, ПЭТФ, метод УФ-спектроскопии, иммерсионные жидкости.

Создание пористых полимерных материалов с различной степенью пористости, типом и конфигурацией пор является актуальной проблемой мембранной технологии [1]. 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 [2; 3]. 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 ПЭ [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. Если в ИК диапазоне спектра этот вопрос исследован достаточно хорошо [5], то для видимого и УФ

диапазонов недостаточно полно. Кроме того, для снижения рассеивающего эффекта и записи ИК-спектров рассеивающих («мутных») образцов часто используют иммерсионные жидкости [6], однако вопрос влияния иммерсионной жидкости на УФ-спектры таких образцов практически не исследован. Поэтому анализ влияния различных иммерсионных жидкостей на характер УФ-спектров пористых материалов также являлся целью работы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы пористые пленки ПЭ и трековые мембраны из ПП и ПЭТФ. Пористые пленки получены из линейного полиэтилена высокой плотности по методике, описанной в [7]. Трековые мембраны изготовлены в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) путем облучения монолитной полимерной пленки пучком ускоренных на циклотроне тяжелых ионов ксенона или криптона [8]. Показатели преломления полимерных матриц приведены в таблице. В качестве иммерсионных жидкостей были использованы изопропиловый и изоамиловый спирт, бутанол, н-гептан, ПЭГ, глицерин и вазелиновое масло, показатели преломления которых представлены в таблице. Иммерсионные жидкости подобраны так, чтобы разница между показателем преломления матрицы и жидкости изменялась плавно. Недостатком является то, что некоторые из представленных иммерсионных жидкостей являются летучими.

Т а б л и ц а

Показатели преломления полимерных матриц и иммерсионных жидкостей

Жидкость	Показатель преломления n_d^{20} [9]	Жидкость	Показатель преломления n_d^{20} [9]	Полимер	Показатель преломления n_d^{20}
Изопропиловый спирт	1.3776	Полиэтиленгликоль (ПЭГ)	1.4580	ПЭ	1.52 [10]
Н-гептан	1.3876	Глицерин	1.4744	ПП	1.49 [10]
Бутанол	1.3993	Вазелиновое масло	1.5030	ПЭТФ	1.57-1.58 [11]
Изоамиловый спирт	1.4070				

УФ-спектры пленок записывали на УФ-спектрометре «Evolution Aray» фирмы «Thermo Scientific». Средний диаметр пор и распределение пор по размерам определяли в соответствии с методикой [12].

Результаты и обсуждение

Сопоставление значений показателей преломления и используемых иммерсионных жидкостей показывает, что вазелиновое масло при заполнении пор в пленках должно практически полностью исключить рассеяние в УФ-спектрах образцов. Влияние различных иммерсионных жидкостей на УФ-спектр пористых пленок демонстрирует рис. 1.

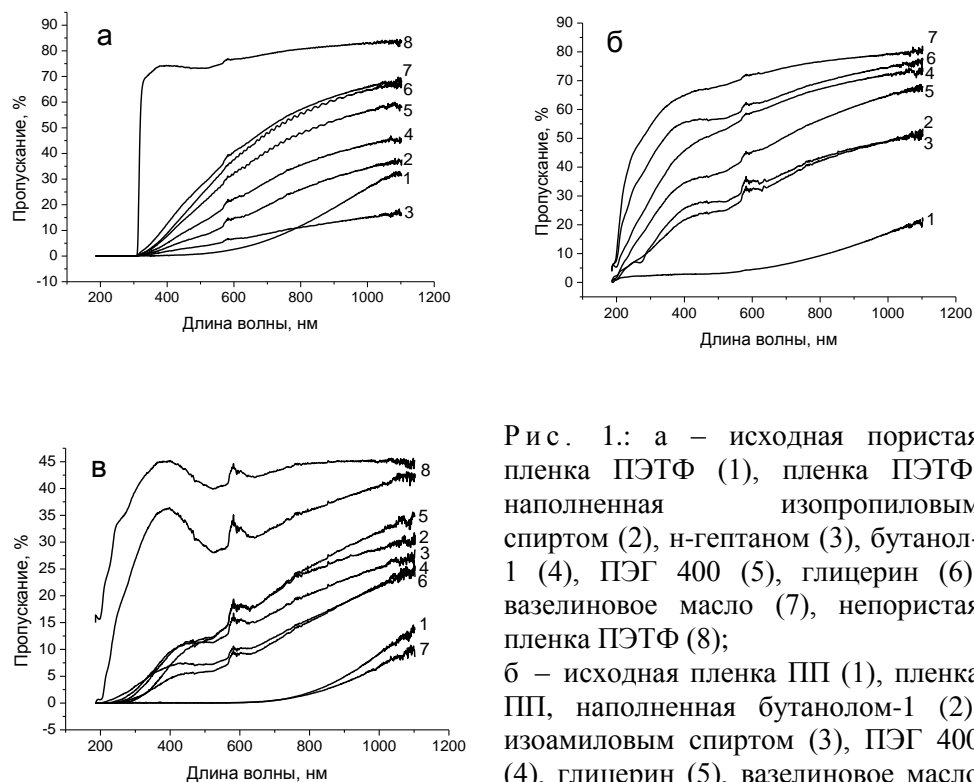


Рис. 1.: а – исходная пористая пленка ПЭТФ (1), пленка ПЭТФ, наполненная изопропиловым спиртом (2), н-гептаном (3), бутанол-1 (4), ПЭГ 400 (5), глицерин (6), вазелиновое масло (7), непористая пленка ПЭТФ (8);

б – исходная пленка ПП (1), пленка ПП, наполненная бутанолом-1 (2), изоамиловым спиртом (3), ПЭГ 400 (4), глицерин (5), вазелиновое масло (6), непористая пленка, толщина 10 мкм (7);

в – пористая пленка ПЭ (1), пленка ПЭТФ, наполненная изопропиловым спиртом (2), н-гептаном (3), бутанол-1 (4), изоамиловый спирт (5), ПЭГ 400 (6), глицерин (7), вазелиновое масло (8)

Как видно из рис. 1, использование вазелинового масла в случае с ПП и ПЭ (рис. 1, б, в) пленками действительно приводит к ожидаемым результатам. Поскольку вазелиновое масло имеет высокое сродство к ПП и ПЭ и показатель преломления близок к показателю образцов, то оно хорошо проникает в поры, заполняя их и тем самым устраняя эффект рассеяния. В случае с пористой пленкой ПЭТФ (рис. 1, а)

разница в показателях преломления остается все же большой и рассеяние в спектре хорошо наблюдается.

Использование других жидкостей, показатель преломления которых отличается от показателя преломления матрицы, привело к следующим результатам. Глицерин и ПЭГ достаточно хорошо наполняет поры, но ему на это требуется больше времени по сравнению с вазелиновым маслом, так как его сродство с полимером хуже. Вследствие этого глицерин и ПЭГ не так хорошо устраняют рассеяние, по сравнению с вазелиновым маслом. Гептан, бутанол, изопропиловый и изоамиловый спирты заполняют поры очень хорошо, однако вследствие того, что они быстро испаряются, не происходит существенного снижения рассеяния.

Полученные данные показывают, что на вид УФ-спектра влияет наличие пор в материале, вызывающее рассеяние излучения. Для исключения эффекта рассеяния следует использовать иммерсионную жидкость с показателями преломления, близкими к значению показателя преломления образца, а также необходимо хорошее сродство между жидкостью и образцом.

Рис. 2 демонстрирует влияние иммерсионных жидкостей на распределение пор по размерам в различных пористых материалах. Распределение пор по размерам получали в соответствии с методикой представленной в работе [12].

На рис. 2, *а* и *б* видно, что рассчитанный размер пор уменьшается при уменьшении разницы в показателях преломления матрицы и иммерсионной жидкости. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что жидкости заполняют поры не полностью, образуя пузырьки воздуха в порах. На распределениях можно наблюдать, что наиболее летучие жидкости образуют внутренние поры большего размера, чем нелетучие жидкости, имеющее большее сродство с полимером. Поскольку глицерин вследствие плохого сродства медленно проникает в поры, пузырьки внутри пор оказываются больше, чем в случае с вазелиновым маслом и полиэтиленгликолем (рис. 2, *а*). Так как поры трековых мембран сквозные (рис. 2, *а, б*), заполнение их иммерсионной жидкостью происходит более равномерно, в отличие от пористой полиэтиленовой пленки (рис. 2, *в*). Очевидно, в случае с пористой полиэтиленовой пленкой возможно присутствие внутренних пор разных размеров, незаполненных иммерсионной жидкостью.

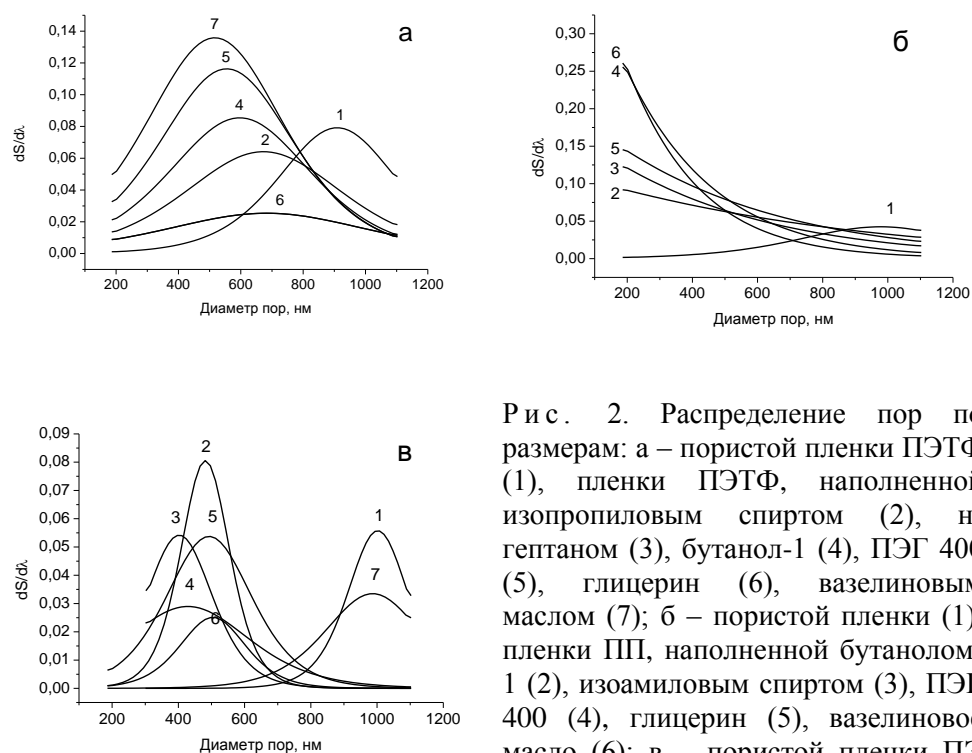


Рис. 2. Распределение пор по размерам: а – пористой пленки ПЭТФ (1), пленки ПЭТФ, наполненной изопропиловым спиртом (2), н-гептаном (3), бутанол-1 (4), ПЭГ 400 (5), глицерин (6), вазелиновым маслом (7); б – пористой пленки (1), пленки ПП, наполненной бутанол-1 (2), изоамиловым спиртом (3), ПЭГ 400 (4), глицерин (5), вазелиновое масло (6); в – пористой пленки ПЭ (1), пленки ПЭТФ, наполненной изопропиловым спиртом (2), н-гептаном (3), бутанол-1 (4), изоамиловый спирт (5), ПЭГ 400 (6), глицерин (7), вазелиновым маслом (8)

Авторы выражают благодарность за любезно предоставленные образцы трековых мембран Л.И. Кравец и ОИЯИ г. Дубна.

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности

Список литературы

1. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2006. 170 с.
2. Дубяга В.П., Поворов А.А. // Крит. технол. Мембраны. 2002, № 13, С. 3–17.
3. Карпов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Корабельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, вып. 2. С. 125–140.

4. Розова Е.Ю., Шибяев В.П., Тищенко Г.А., Ельяшевич Г.К. // Изв. высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2012. Т.17, №3. С. 30–34.
5. Круглова Е.В., Маланин М.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Учен. зап. ТвГУ. 2000. С. 125–127.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров: пер. с нем. / под ред. И. Деханта. М: Химия, 1976. 460 с.
7. Kuryndin I.S., Rosova E.Y., Elyashevich G.K., Vukošek V. // Polymer Science. Series A. 2010. Т. 52, № 12. С. 1311–1317.
8. Kravets L.I., Palistrant N.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. Т. 83, № 9. С. 1636–1641.
9. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х ч: пер. с англ. М.: Мир, 1983. ч.1. 384 с.
10. Speight G., Lange N.A. Lange's handbook of chemistry. Ed. 16. McGraw-Hill, 2005. P. 2758–2807.
11. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. 8-е изд. Л.: Химия, 1983. 231 с.
12. Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2013. № 16. С. 106–115.

INFLUENCE OF IMMERSION LIQUID ON UV SPECTRA OF POROUS POLYMERIC MATERIALS

V.E. Sitnikova, S.D. Khizhnyk, I. S. Kuryndin, G. K. Elyashevich, P.M. Pakhomov

¹Tver State University, Tver

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

The effect of immersion liquid on the scattering in the UV spectra of porous films of polyethylene, track membranes of PP and PET with different pore sizes was investigated using a spectroscopic approach. It is shown that for the leveling effect of scattering, can be used an immersion liquids with a refractive index close to the value of the refractive index of the sample and with affinity between the liquid and the sample.

Keywords: porous PE film, the spectroscopic approach, total porosity, pore size distribution

Об авторах:

СИТНИКОВА Вера Евгеньевна – аспирант кафедры физической химии, Тверского государственного университета, 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, зав. лаб. №19 – физической химии полимеров ИВС РАН, профессор, e-mail: elya@hq.macro.ru

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