

УДК 541.64:593.199

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

О.Е. Королева¹, И.А., Григорьева², А.И. Иванова¹, С.Д. Хижняк¹,
П.М. Пахомов¹

¹Тверской государственной университет,

²Эрмитаж, г. Санкт-Петербург

Методами ИК и УФ спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология трековых мембран на основе ПЭТФ и ПП с различным диаметром треков и их поверхностной плотностью. Построены кривые распределения числа треков в зависимости от их среднего размера. Аналогичные кривые распределения получены на основе данных метода ИК спектроскопии, хорошо согласующиеся с результатами метода СЭМ. Установлено, что с ростом степени пористости (диаметра треков и их поверхностной плотности) фоновое упругое рассеяние на КР спектрах увеличивается по линейному закону. Предложено наблюдающийся эффект на КР спектрах использовать для оценки степени пористости полимерного образца.

Ключевые слова: *трековые мембраны ПЭТФ и ПП, ИК и КР спектроскопия, СЭМ, степень пористости.*

DOI: 10.26456/vtchem13

В настоящее время большое внимание уделяется получению и изучению новых полимерных материалов с уникальными свойствами (суперсорбенты, композиты, сверхпрочные волокна и др.). Поскольку конечные свойства материала существенно зависят от его строения, то разработка новых методов и подходов для изучения их строения является важной задачей. Уже на протяжении ~20 лет нами разрабатывается спектроскопический подход для изучения морфологии полимерных пористых и наполненных материалов (трековые мембраны, ксерогели, композиты, смеси, суспензии и др.) [1-10]. Все эти материалы являются рассеивающими или «мутными» средами. Для таких сред при прохождении через них электромагнитного излучения существенное снижение светопропускания происходит за счет упругого рассеяния света на рассеивающих частицах (поры, частицы наполнителя и др.). Выделение и анализ рассеивающей компоненты в спектре образца позволяет оценить общую пористость или степень наполнения полимерного образца, средний размер рассеивающей частицы и

распределение частиц по их размерам, анизометрию рассеивающих частиц и их ориентацию в полимерной матрице. Эти характеристики в значительной степени определяют такие конечные свойства полимерных материалов, как их сорбция, прочность, электропроводность и др.

Нами продемонстрирована возможность использования методов оптической спектроскопии (УФ и ИК) для анализа размера рассеивающих частиц в широком диапазоне от 200 нм до 200 мкм [9]. Преимущество спектроскопических методов заключается в возможности и скорости получения информации о характере рассеивающих частиц в объеме полимерной матрицы. Кроме того, эти методы являются неразрушающими.

К таким методам следует отнести также метод комбинационного рассеяния света (КР) или рамановской спектроскопии. Методы КР и ИК спектроскопии являются взаимодополняющими и активно используются для качественного и количественного спектрального анализа. КР или неупругое рассеяние света также является характеристическим, то есть различным колеблющимся химическим группировкам отвечают свои частотные сдвиги [11]. Хорошо известно [12-15], что при изучении методом КР спектроскопии в спектре полимерных «мутных» сред наблюдается повышение общего фона рассеяния, которое приписывается упругому релеевскому или резонансному релеевскому рассеянию света. В работе [8] нами сделана первая попытка использования метода КР спектроскопии для анализа морфологии полимерных материалов путем извлечения из спектра КР упругой рассеивающей компоненты. Целью настоящей работы является использование метода КР спектроскопии для изучения морфологии полимерных трековых мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы полимерные трековые мембраны на основе пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полипропилена (ПП) с различным диаметром треков и их концентрацией, которые были получены в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна). Характеристики исследуемых трековых мембран представлены в табл.

Основными методами исследования являлись методы спектроскопии КР и Фурье-ИК спектроскопии. Запись ИК спектров в режиме пропускания и диапазоне ($400 - 7000 \text{ см}^{-1}$) осуществляли на Фурье-ИК спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker» с разрешением 2 см^{-1} . Электронные спектры записывали на УФ спектрометре «Evolution Arga» фирма «Thermo Scientific» КР спектры образцов записывали на Фурье-КР спектрометре «MultiRam» фирмы «Bruker», оснащенном

три лазерами с длинами волн 532, 785 и 1064 нм, в диапазоне частот (400 – 4000 см⁻¹). Морфологию поверхности трековых мембран характеризовали с помощью сканирующего электронного микроскопа

Таблица. Характеристики трековых мембран

Материал мембраны	Толщина мембраны, мкм	d трека (от производителя), мкм	<d> (по данным метода СЭМ), мкм	S, %	<d> (по данным метода ИК и УФ спектроскопии), мкм
ПЭТФ	20	2,0	2,29	14,38	7,50
ПЭТФ	10	0,25	0,36	40,69	0,21
ПЭТФ	20	2,0	-	3,15	-
ПП	10	0,4	0,50	38,18	0,50
ПП	10	0,2	0,28	10,20	0,23

«JEOL 6610LV». Анализ среднего диаметра пор (треков) и их распределения по размерам осуществляли в соответствии с методикой «Image Pro Plus», изложенной в работах [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микроснимки поверхности трековых мембран ПЭТФ и ПП с различным диаметром треков или сквозных каналов (d) и их поверхностной плотностью (S), полученные с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Анализируя микрофотографии, представленные на рис. 1, легко заметить, что треки часто образуют кластеры из 2, 3 и более треков. Рассматриваемый эффект должен привести к возрастанию среднего диаметра трека <d>, по сравнению с указанным производителем значением d. Исключением является случай мембраны ПЭТФ (рис. 1д), в которой не обнаружено наложения треков друг на друга.

На основании микрофотографий, представленных на рис. 1, были построены гистограммы (рис. 2), описывающие распределение числа треков (пор) по размерам (диаметрам треков). Минимальный диаметр трека отвечает значению, приведенному производителем (указано в табл.). В результате объединения треков (2, 3 и т.д.) происходит увеличение средних значений диаметра, и, как видно, на гистограмме (рис. 2) наблюдается значительный разброс значений диаметра по размерам. Из гистограмм на рис. 2 были оценены значения среднего

значения диаметра трека $\langle d \rangle$, отвечающего максимуму гистограммы. Поверхностную плотность трековых мембран $S, \%$ рассчитывали также на основе микрофотографий (рис. 1) по формуле

$$S = (S_{\text{поры}}/S_{\text{общ}}) \cdot n_{\text{пор}} \cdot 100\%,$$

где $S_{\text{поры}}$ – площадь кластера, объединяющего площадь 1, 2, 3 и более треков, $S_{\text{общ}}$ – площадь рассматриваемого участка трековой мембраны, $n_{\text{пор}}$ – число кластеров, состоящих из 1, 2, 3 и более треков.

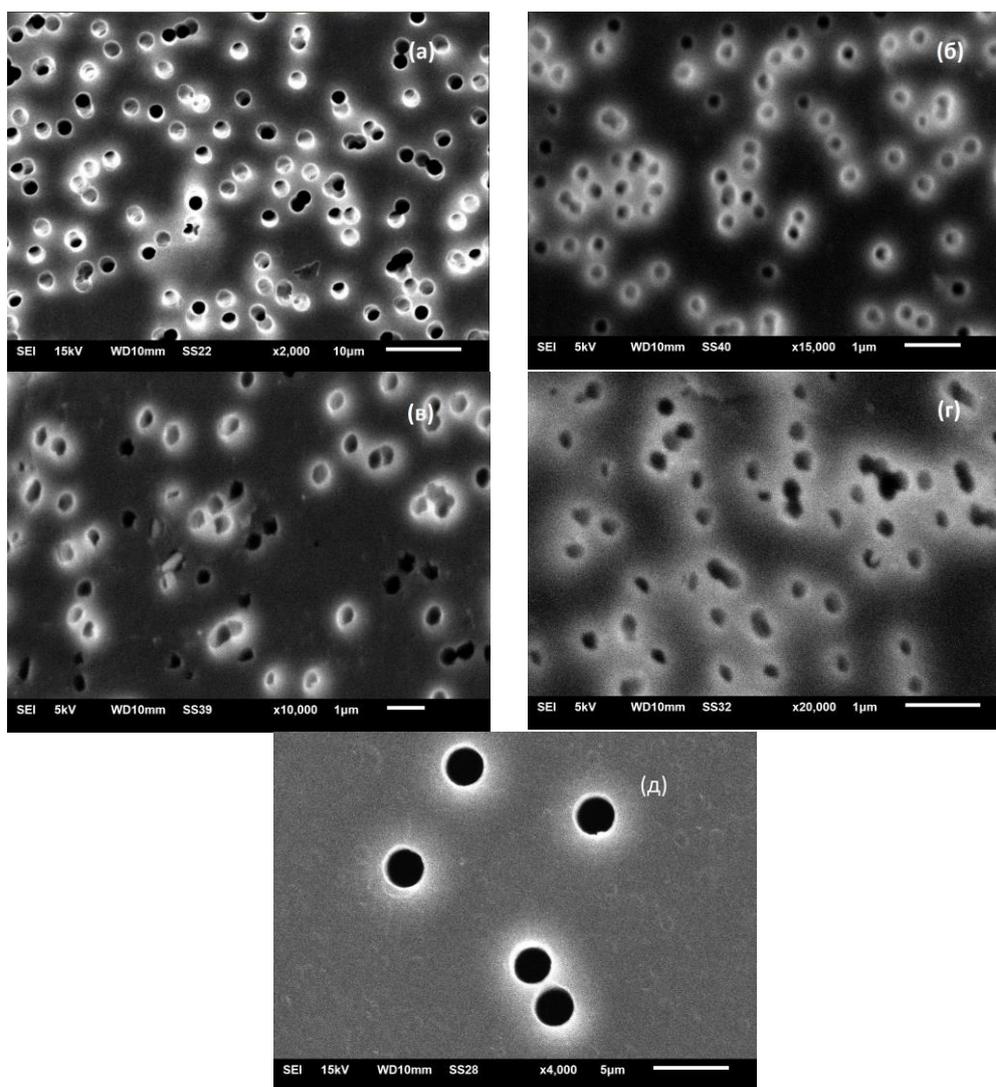
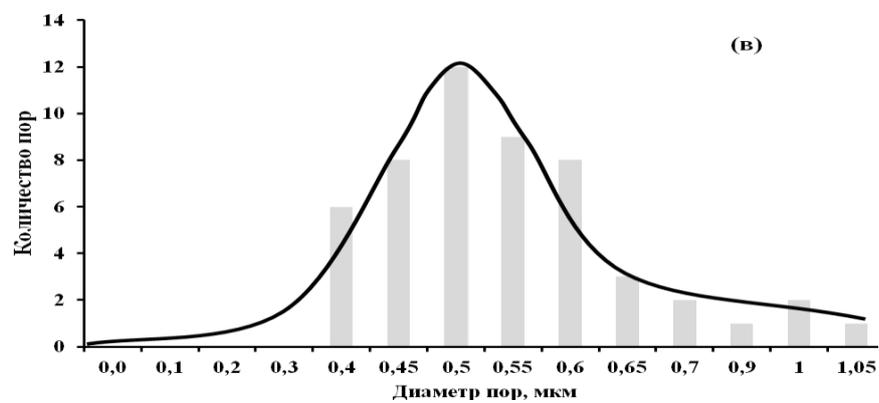
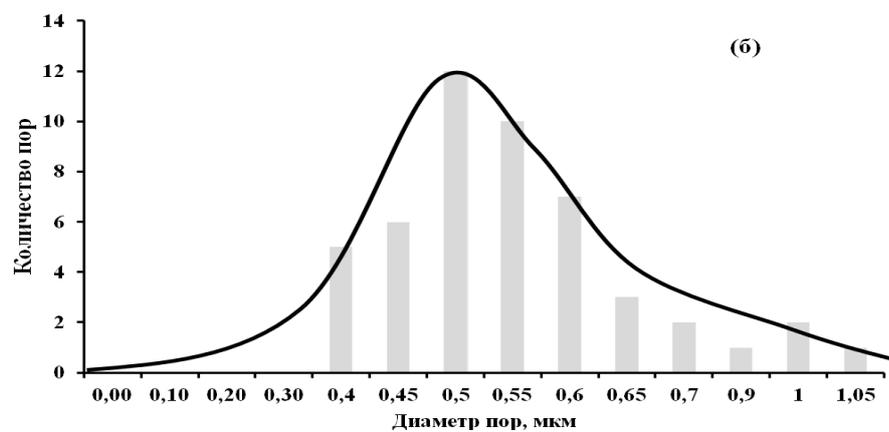
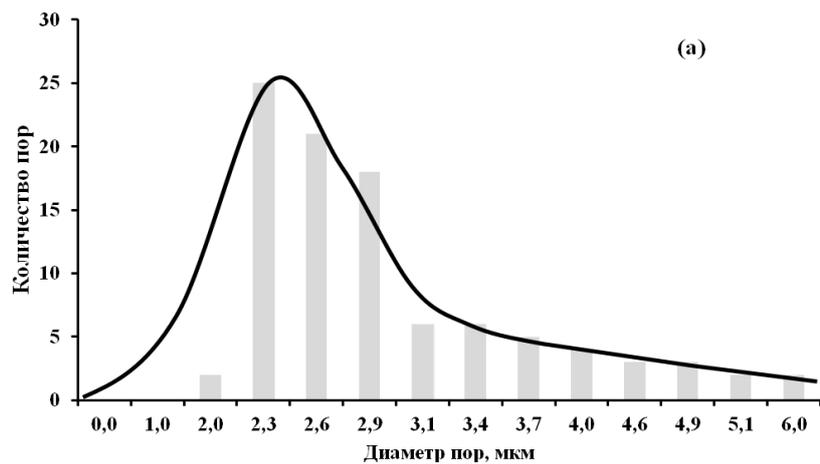


Рис. 1. Микрофотографии поверхности трековых мембран ПЭТФ с $d=2,0$ мкм и $S=14,38\%$ (а); $d=2,0$ мкм и $S=3,15\%$ (д); $d=0,25$ мкм и $S=40,60\%$ (б), а также для трековых мембран ПП с $d=0,4$ мкм и $S=38,18\%$ (в); $d=0,2$ мкм и $S=10,20\%$ (г).



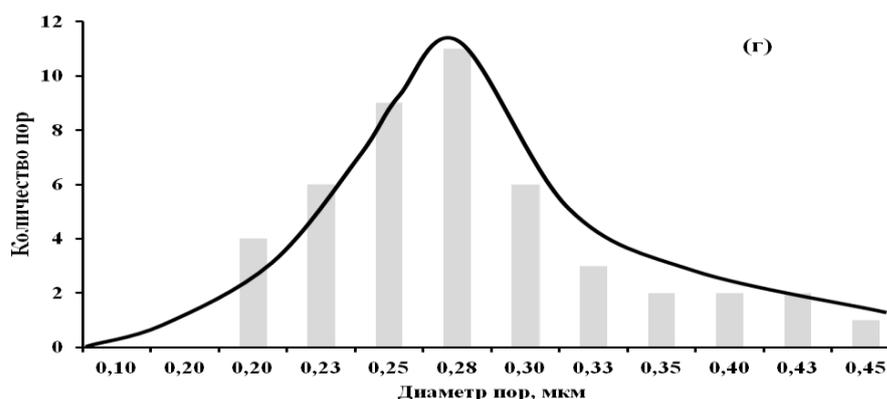


Рис. 2. Гистограмма распределения числа треков по диаметрам, полученным на основе микрофотографий (рис. 1) ПЭТФ с $d=2,0$ мкм (а) и $0,25$ мкм (б) и ПП с $d=0,4$ мкм (в) и $0,2$ мкм (г).

Значения $\langle d \rangle$ и S для исследуемых трековых мембран, полученные на основании данных рис. 1 и 2, представлены в табл.

Для нахождения среднего размера рассеивающих частиц (треков), их распределения по размерам использован ИК спектроскопический метод [4,5,9]. В том случае, когда размер (d) рассеивающих частиц (поры или частицы наполнителя) совпадает с длиной волны (λ) падающего на образец излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате в ИК спектре наблюдается характерный «перегиб». Определение среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам основано на принципе резонанса: коэффициент рассеяния в случае дифракционного рассеяния ($d \approx \lambda$) существенно больше, чем для случая рэлеевского рассеяния ($\lambda \gg d$, малые рассеивающие частицы) или рассеяния Ми ($\lambda \ll d$, крупные рассеивающие частицы, где действуют законы геометрической оптики). При этом положение максимума на кривой распределения будет соответствовать среднему размеру рассеивающих частиц, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния будут пропорциональны концентрации рассеивающих частиц. Непосредственно на практике получение кривых распределения рассеивающих частиц осуществляется следующим образом. Мы записываем ИК спектр трековой мембраны и выделяем в нем компоненту, связанную с рассеянием на треках, путем вычитания из спектра монолитного спектра пористого материала. Затем полученный спектр вычитания дифференцируем по длине волны. Результат дифференцирования (с учетом факта дифракционного рассеяния) представляет собой кривую распределения рассеивающих частиц (треков) по размерам.

На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания для монолитной пленки и трековых мембран ПЭТФ и ПП. Синусоидальное поведение фона на спектрах (особенно для монолитной пленки) обусловлено интерференцией падающего излучения от плоскопараллельной пленки ПЭТФ [16]. Рис. 3 также показывает, что чем больше диаметр трека в полимерной мембране, тем характерный фоновый «перегиб» [4] сдвигается в сторону меньших волновых чисел или больших длин волн.

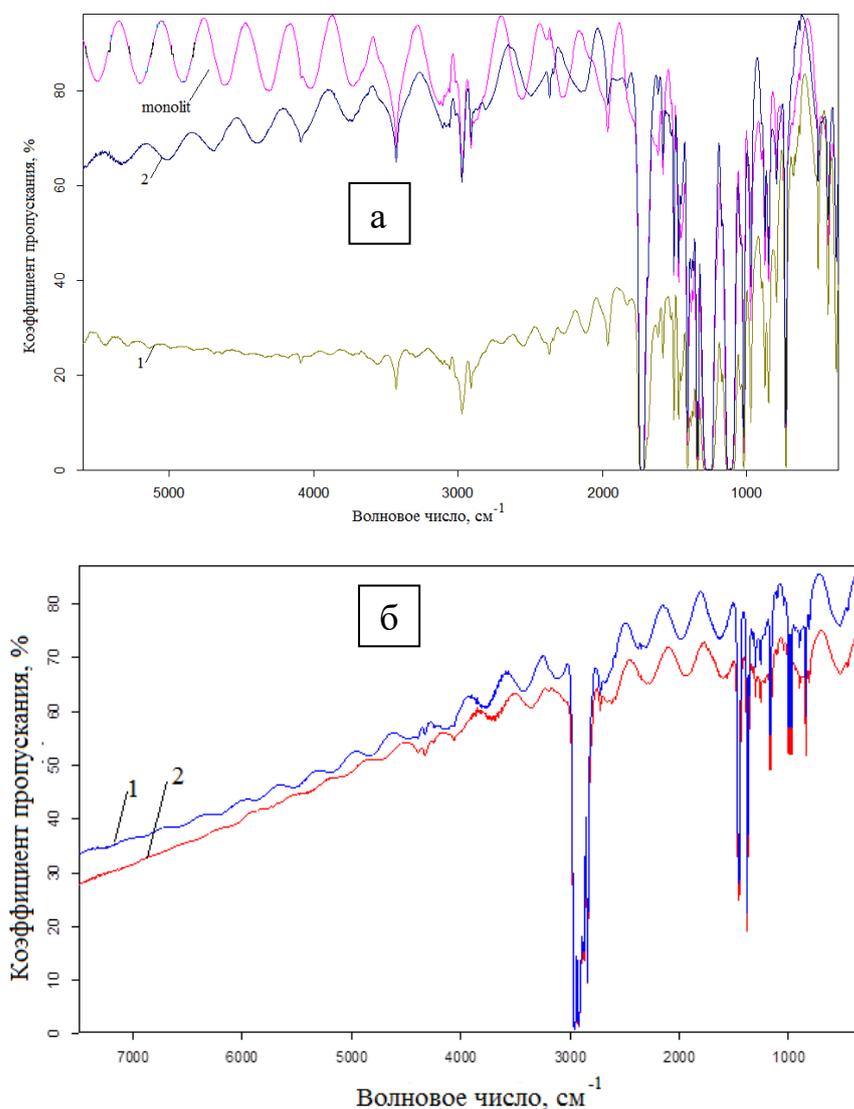


Рис. 3. ИК спектры трековых мембран ПЭТФ (а) с $d=2,0$ (1) и $0,25$ мкм (2) в сравнении с монолитной пленкой и мембран ПП (б) с $d=0,2$ (1) и $0,4$ мкм (2).

Результаты дифференцирования ИК спектров (УФ спектры здесь не приводятся) трековых мембран ПЭТФ и ПП с различными диаметрами треков (рис. 3) представлены на рис. 4.

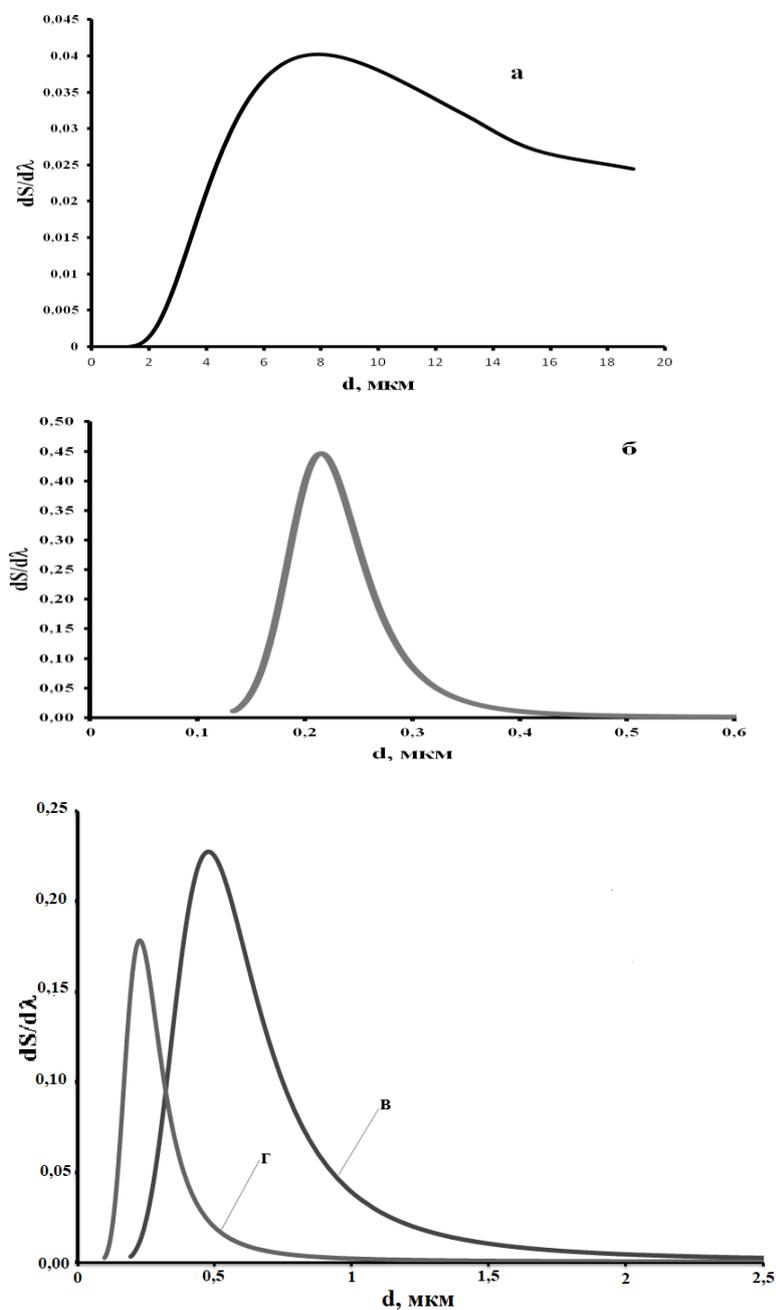


Рис. 4. Распределение рассеивающих частиц (треков) по размерам, полученное дифференцированием кривой рассеяния по длине волны, для трековых мембран ПЭТФ с $d=2,0$ (а) и $0,25$ μm (б) и трековых мембран ПП с $d=0,4$ (в) и $0,2$ μm (г).

Средний диаметр трека, определенный из полученных кривых распределения числа треков по размерам, как правило, несколько выше значения заявленного производителем. Обнаруженная разница легко объясняется наличием кластеров из треков и увеличением сечения рассеяния за счет прохождения треков не перпендикулярно к поверхности пленки, а под некоторым углом. Особенно существенная разница в значениях d и $\langle d \rangle$, оцененных с помощью метода ИК спектроскопии наблюдается для трековой мембраны ПЭТФ с $d=2,0$ мкм и $S=14,38\%$. По-видимому, именно для этой мембраны треки проходят под существенным углом к поверхности пленки. Это ведет к росту сечения рассеяния и, следовательно, $\langle d \rangle$. В методе электронной микроскопии такой эффект учесть трудно, так как мы анализируем поверхность образца, а в методе ИК спектроскопии вклад в $\langle d \rangle$ дают как поверхность, так и объем образца.

Особый интерес в настоящей работе представляло выяснение вопроса о том, как влияет степень пористости образца, то есть упругое рассеяние на характер спектров КР. На рис. 5 представлены спектры КР трековых мембран ПЭТФ и ПП. Из КР спектров видим, что наличие треков в полимерной мембране ведет к повышению фона. Чем выше была поверхностная пористость трековой мембраны, тем выше поднимался ее КР спектр по сравнению со спектром монолитной пленки. Можно предположить, что повышение фона в спектрах обусловлено наложением упругого рассеяния на неупругое комбинационное рассеяние. С помощью полученных КР спектров были построены графики зависимости интенсивности упругого рассеяния (I) в относительных единицах от поверхностной плотности пор (S , %) для мембран ПЭТФ и ПП (рис. 6). С целью определения величины интенсивности упругого рассеяния I в КР спектрах находили область, где отсутствовали характеристические частотные сдвиги (полосы рассеяния), обусловленные неупругим рассеянием. Затем проводили вертикальную линию, как показано на рис. 5 и записывали значение интенсивности упругого рассеяния, отвечающего точкам, получающимся при пересечении вертикали со спектрами КР.

Рис. 6 наглядно демонстрирует линейную зависимость интенсивности упругого рассеяния от величины S , как для мембран, изготовленных из ПЭТФ, так и из ПП, хотя наклон этих зависимостей различный. Различный наклон линейных зависимостей, по-видимому, обусловлен различием показателей преломления и плотностей двух полимеров, сказывающихся на интенсивности упругого рассеяния. Важно также отметить, что линейная зависимость сохраняется, как в случае одинакового диаметра треков, но разной их поверхностной плотностью (случай мембран ПЭТФ), так и при разных диаметрах треков и разной поверхностной плотности (случай мембран ПП).

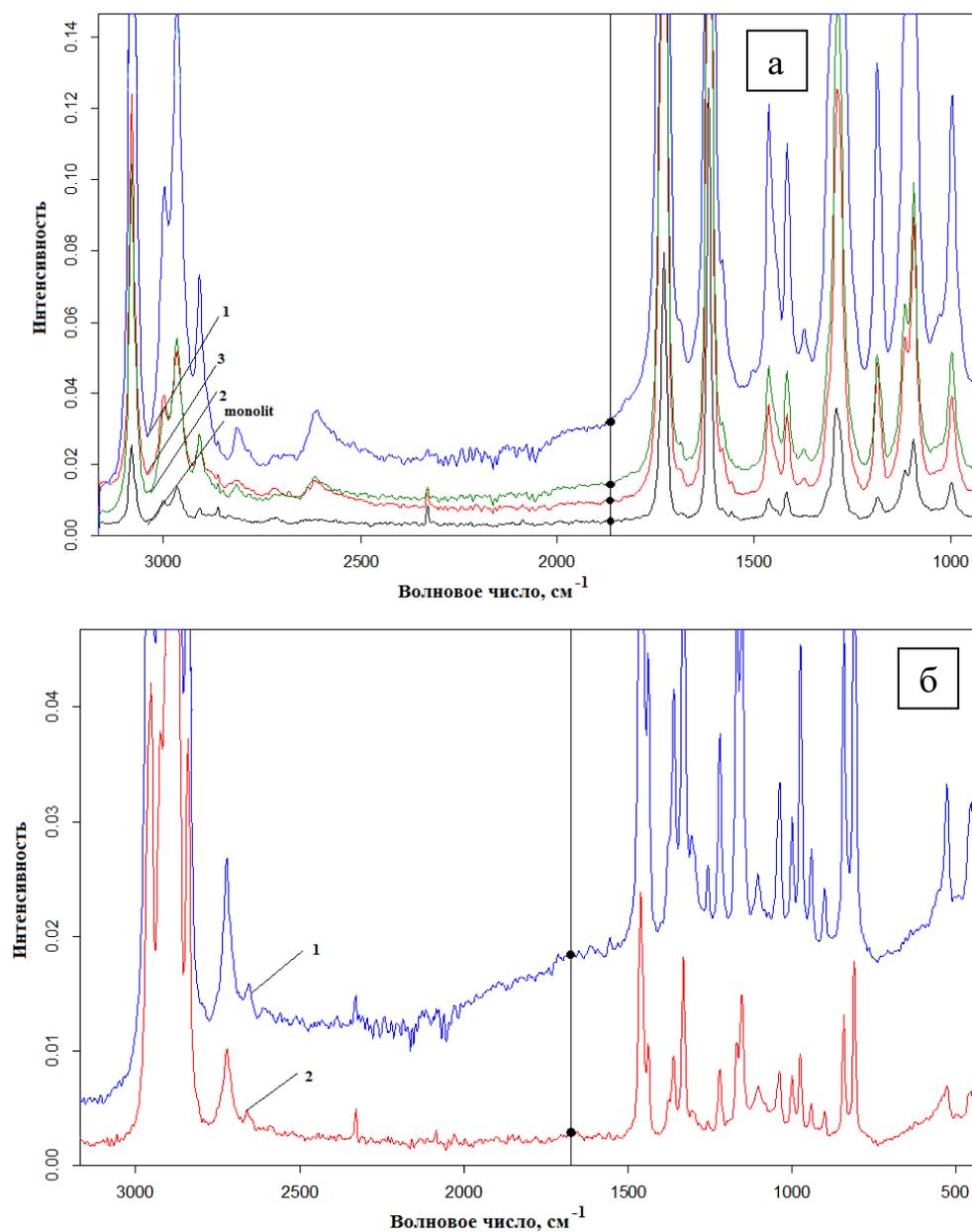


Рис. 5. КР спектры трековых мембран ПЭТФ (а) с $d=2,0$ мкм и $S=14,38\%$ (1), $d=0,36$ мкм и $S=40,60\%$ (2) и $d=2,0$ мкм и $S=3,15\%$ (3), в сравнении с монолитной пленкой и КР спектры трековых мембран ППИ (б) с $d=0,4$ мкм и $S=38,18\%$ (1) и $d=0,2$ мкм и $S=10,20\%$ (2).

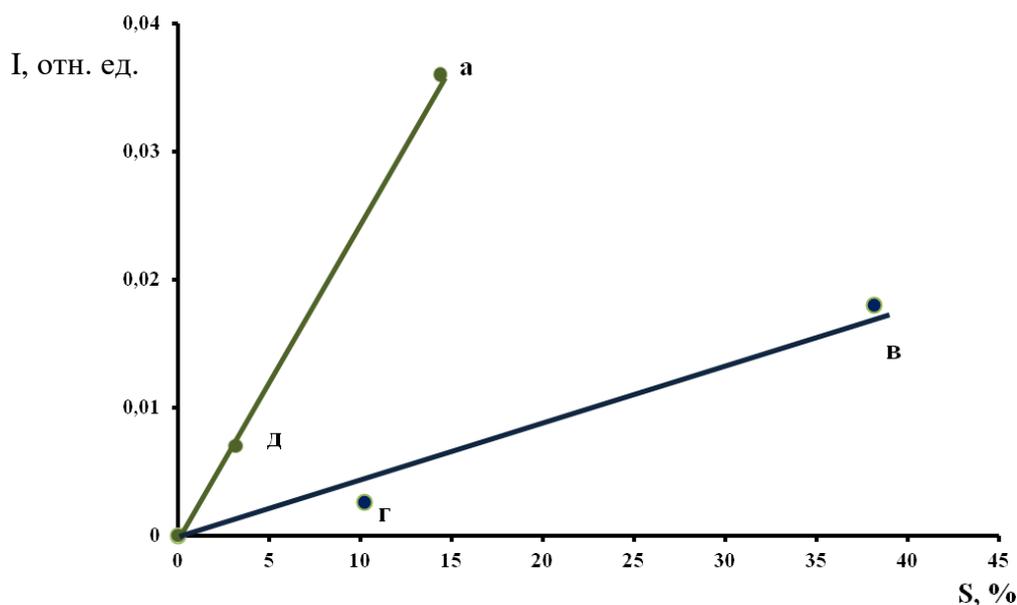


Рис. 6. Зависимость интенсивности упругого рассеяния от величины поверхностной плотности пор для трековой мембраны ПЭТФ с $d=2,0$ мкм и $S=14,38\%$ (а) и $S=3,15\%$ (д), мембраны ПП с $d=0,4$ мкм и $S=38,18\%$ (в) и $d=0,2$ мкм и $S=10,20\%$ (г).

Таким образом, полученные линейные зависимости могут быть использованы для решения обратной задачи: по спектру КР трековой мембраны (или другого полимерного пористого или наполненного материала) оценить степень пористости или степень наполнения полимерного образца с использованием градуировки (рис. 6) [5,9]. Для использования метода спектроскопии КР с целью оценки среднего размера рассеивающих частиц внутри полимерной матрицы и их распределения по размерам требуются дальнейшие исследования.

В заключение авторы выражают благодарность Л.И.Кравец за любезно предоставленные образцы трековых мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы

1. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2000. Т.42Б. №6. С.1081-1086.
2. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2001. Т.43Б. №4. С.764-768.
3. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Заводская лаборатория. 2002. Т.68. №5. С.31-33.
4. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. 2005. Т.47Б. №6. С.1066-1072.
5. Маланин М.Н. Спектроскопическое изучение пористости полимеров. Дисс. на соиск. уч. степени к.х.н. Тверь: ТвГУ. 2007. 124 с.
6. Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Eichhorn К.-J. Пахомов П.М. // Высокомолек. соед. 2008. серия Б. Т.50. №6. С.1116-1123.
7. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Жаров С.Ю., Eichhorn К.-J. // Химические волокна. 2008. №3. С.63-71.
8. Ситникова В.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // European Researcher, 2013, Vol.(63). № 11-2. С.2666-2674.
9. Ситникова В.Е. Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем. Дисс. на соиск. уч. степени к.х.н. Тверь: ТвГУ. 2015. 139 с.
10. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е. // Журнал прикладной спектроскопии. 2017. Т.84, №5. С.780-785.
11. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества М.: Наука. 1981.
12. Badr Y., Mahmoud M.A. // J. Mater. Sci. 2006. V.41. P.3947-3953.
13. Ikeda H., Fujino Sh. // J. Minerals and Mater. Character. and Engineer. 2017. N.5. P.107-117.
14. Vlčkova B., Gu X.J., Moscovits M. // J. Phys. Chem. 1997. V.101. P.1588-1593.
15. Rastogi S., Goossens J.G.P., Lemstra P.J. // Macromolecules. 1998. V.31. P.2983-2998.
16. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопия полимеров. Тверь: ТвГУ, 2010, 187 с.

USING OF RAMAN SPECTROSCOPY FOR STUDYING THE MORPHOLOGY OF POLYMERIC TRACK MEMBRANES

**O.E. Koroleva¹, I.A. Grigorieva², A.I. Ivanova¹, S.D. Khizhnyak¹,
P.M. Pakhomov¹**

¹Tver State University, ²Ermitage, St. Petersburg

The morphology of track membranes based on PET and PP with different track diameters and their surface density was studied by IR and UV spectroscopy, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The distribution curves of the number of tracks are plotted, depending on their average size. Similar distribution curves were obtained on the basis of data from the IR spectroscopy method, which are in good agreement with the results of the SEM method. It is established that with increasing porosity (track diameter and surface density) the background elastic scattering in Raman spectra increases linearly. The observed effect on Raman spectra was used to estimate the degree of porosity of the polymer sample.

Key words: track membranes PET and PP, IR and Raman spectroscopy, SEM, degree of porosity.

Об авторах:

КОРОЛЕВА Ольга Евгеньевна – магистрант 2 года обучения, Тверской государственный университет, e-mail: olga.reine@icloud.com.

ГРИГОРЬЕВА Ирина Андреевна – старший научный сотрудник отдела научно-технической экспертизы Гос. Эрмитажа, Санкт-Петербург, e-mail: irinagrigorieva@mail.ru

ИВАНОВА Алесандра Ивановна – старший преподаватель кафедры прикладной физики Тверского государственного университета, к.ф.м.н., e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, к.х.н., e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru.

ПАХОМОВ Павел Михайлович – зав кафедрой физической химии Тверского государственного университета, д.х.н., проф., e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru.