

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ РАССЕИВАЮЩИХ ЧАСТИЦ ВНУТРИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

П.М. Пахомов¹, С.Д. Хижняк¹, А.И. Маркова¹, В.Е. Ситникова²

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

²Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург

В работе предложен новый спектроскопический метод оценки анизотрии и ориентации рассеивающих частиц (пор или частиц наполнителя) внутри полимерной матрицы путем построения угловых зависимостей интенсивности рассеянного света. На примере полимерных материалов с различной геометрической формой рассеивающих частиц (частицы наполнителя и поры сферической и вытянутой форм) построены угловые зависимости интенсивности рассеянного света, отражающие геометрическую форму усредненной рассеивающей частицы.

Ключевые слова: полимерные композиционные и пористые материалы, рассеивающие частицы, упругое рассеяние, оптический диапазон спектра, анизотрия и ориентация рассеивающих частиц.

В настоящее время производство полимерных композиционных и пористых материалов неуклонно растет. Для придания полимерным материалам необходимых механических, термических, электрических, диффузионных, сорбционных и других свойств в них часто вводят частицы наполнителя (органической и неорганической природы) или создают поры различной геометрической формы [1-9]. В зависимости от концентрации и размера частиц наполнителя или пор, их геометрической формы, а в случае анизометричных (анизодиаметричных) частиц, их ориентации в полимерной матрице можно варьировать вышеперечисленные свойства материалов. К наполненным и пористым материалам можно отнести полимерные композиты, смеси, мембраны и др. Для характеристики формы частиц наполнителя или пор в полимерной матрице применяют различные экспериментальные методы, однако каждый из них имеет свои преимущества и ограничения [9-13]. Наиболее распространенными методами анализа внутреннего строения полимерных композитов, в том числе геометрической формы частиц, являются методы электронной микроскопии, позволяющие

исследовать сколы или срезы образцов. В работах [14-20] предлагается новый подход для оценки среднего размера частиц наполнителя в композитных полимерных материалах или пор в мембранах и пористых образцах, основанный на анализе спектроскопических данных (УФ-, видимый и ИК-диапазоны). Известно, что при прохождении излучения через образец его интенсивность снижается за счет поглощения и рассеяния. Суть предлагаемого спектрального подхода заключается в выделении и анализе компоненты, связанной с ослаблением падающего на образец излучения за счет рассеяния на частицах наполнителя или порах. В случае когда размер рассеивающих частиц (пор или частиц наполнителя) совпадает с длиной волны падающего излучения происходит существенное снижение светопропускания, в результате чего в спектре наблюдается характерный «перегиб». Эффект рассеяния в спектре проявляется тем сильнее, чем больше разность показателей преломления и плотностей полимерной матрицы и наполнителя. Анализ компоненты, обусловленной рассеянием на частицах наполнителя или порах, позволяет оценить распределение частиц по размерам и их средний размер [14-20].

Важной особенностью рассеивающих частиц, влияющих на свойства полимерного материала, является фактор формы определяемый как отношение наибольшего размера частицы к наименьшему. Исследования показывают [8,9,21], что частицы с высоким значением фактора формы при их введении в матрицу приводят к существенному изменению механических и др. свойств материала по сравнению со сферическими частицами. Анизометрию рассеивающих частиц (пор) можно определить с помощью построения индикатрисы рассеяния и анализа ее вида [22, 23], однако это сложная и длительная процедура.

В работе [24] на примере трековой мембраны показано как форма пор (рассеивающих частиц) влияет на ИК-спектр образца. В работах [25, 26] изучено влияние ориентации анизометричных рассеивающих частиц на оптический спектр полимерного композита. В качестве исследуемого образца использовалась композитная пленка с матрицей из ПП, наполненная углеродными нановолокнами, ориентированными под определенным углом к оси экструзии пленки. Целью настоящей работы является апробация спектроскопического метода для оценки фактора формы и ориентации рассеивающих частиц в различных полимерных композитных и пористых материалах.

Экспериментальная часть

В работе в качестве объектов исследования выбраны различные пористые и композиционные полимерные материалы с различной геометрической формой рассеивающих частиц. Толщина пленок композиционных и пористых материалов составляла 10-30 мкм. Пористые пленки полистирола (ПС) на подложке из полипропилена (ПП) со средним диаметром сферических пор (~3 мкм), приготовленные по технологии изложенной в работе [27], были предоставлены «The Research Institute», Ariel, Israel. Пористые пленки ПЭ были получены методом ориентационного вытягивания [28, 29]. В работе исследованы также полимерные композиты с наполнителями различной природы (диоксид титана и углеродные нановолокна) со степенью наполнения до 10 %. Композитные пленки ПП с TiO_2 и углеродными нановолокнами (УНВ) получали следующим образом. Порошок ПП (размер частиц менее 1 мкм) и наполнитель перемешивали в шаровой мельнице в течение 30 мин при комнатной температуре. Далее твердую смесь ПП с TiO_2 помещали в двухшнековый экструдер «DSM 15», переводили смесь в состояние расплава при температуре 200 °С. Затем расплав полимера перемешивали в течение 5 мин при скорости вращения шнеков 100 мин⁻¹ и осуществляли экструзию через щелевую фильеру. Нанокompозиты с УНВ в качестве наполнителя готовили аналогично, но с помощью двухшнекового лабораторного экструдера «DSM Xplore 5 ml» [25]. Смесь ПП и УНВ в экструдере также нагревали до 200 °С, а затем перемешивали в течение 5 мин при скорости вращения шнеков 75 мин⁻¹. При этом осуществлялось равномерное диспергирование частиц наполнителя в расплаве полимера. Далее расплав полимера с УНВ экструдировали через щелевую фильеру с зазором 0,4 мм и шириной 30 мм. Сразу после выхода из щелевой фильеры пленка охлаждалась и наматывалась с постоянной скоростью на катушку приемного устройства.

Анализ морфологии пористых и композитных полимерных материалов осуществляли с помощью методов оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изображения получали с поверхности или со скола образца на оптическом микроскопе «Axiotech» фирмы «Carl Zeiss» или сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM-6610 LV».

ИК-спектры пленочных образцов регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker» в режиме пропускания в диапазоне 400 – 7000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, количество сканов – 64. Электронные спектры пленок регистрировали на спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific» в диапазоне 200 – 1100 нм.

Для определения формы рассеивающих частиц (или пор) полимерную пленку помещали в кюветную камеру спектрометра и регистрировали спектр пропускания. Вращение образца осуществляли с помощью специального устройства-держателя, позволяющего вращать образец в кюветной камере прибора относительно трех координатных осей на любой угол с сохранением измерений в одной и той же точке. В зависимости от размера частиц или пор (микронный или нано-) спектры регистрировали в ИК- или УФ-видимом диапазонах. По изменению процента пропускания (величины или интенсивности рассеяния) в спектрах на фиксированном значении волнового числа (ИК-диапазон) или длины волны (УФ-видимый диапазон) при вращении пленки на 360° с шагом в 10° относительно оси OX в плоскости ZOY (рис. 1а и б) оценивали анизотропию рассеивающих частиц.

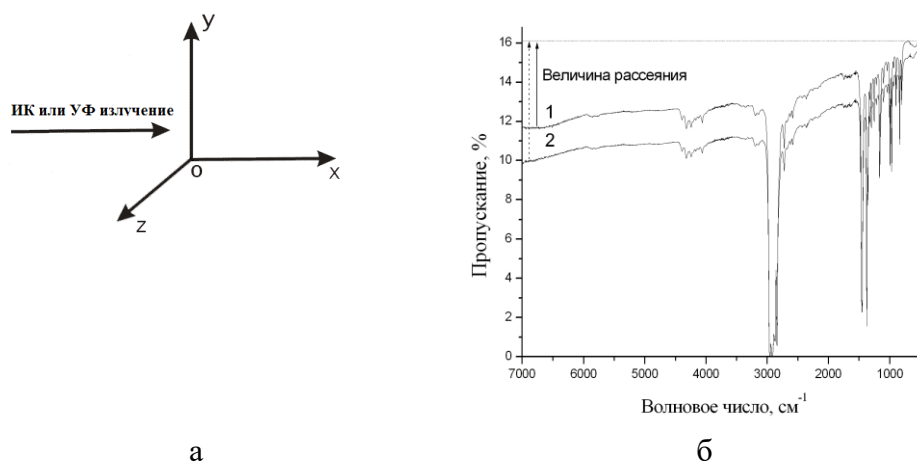


Рис. 1. Направление излучения при определении формы рассеивающих частиц в полимерном образце (а); ИК-спектры пропускания полимерного композита на основе ПП, наполненного УНВ, зарегистрированные в положениях 0° (1) и 60° (2) при вращении образца в плоскости ZOY относительно оси OX (б)

Фиксированное значение волнового числа выбиралось произвольно (рис. 1б), но желательно, чтобы спектральный фон в релеевской области (примерно от 3000 см^{-1} и выше) вышел на насыщение. Далее на конкретных примерах будет детально рассмотрена процедура определения геометрии рассеивающих частиц.

Результаты и их обсуждение

Рассеивающие частицы сферической формы

Как наиболее простой случай рассмотрим полимерные композиты или пористые материалы, рассеивающие частицы в которых

имеют форму, близкую к сферической. На рис. 2а представлена микрофотография ПП композита, наполненного частицами TiO_2 , форма которых как раз близка к сферической. ИК-спектры пропускания такой композитной пленки в зависимости от угла ее вращения относительно оси ОХ, перпендикулярной направлению падающего излучения, иллюстрирует рис. 2б. Из рисунка видно, что вращение пленки на разные углы: 0° - исходное положение, 20° , 40° , 60° - практически не влияет на форму ИК-спектров. Рис. 2в демонстрирует угловую зависимость величины рассеяния для пленки ПП композита. Видно, что она близка к кругу, что является свидетельством сферической формы частиц TiO_2 . Средний размер рассеивающих частиц можно оценить путем обработки спектров (рис. 2б) по методике, изложенной в работах [18-20], в данной работе методика расчета не приводится. Согласно расчетным данным средний размер частиц составляет $\sim 2,5$ мкм, что хорошо согласуется с микроскопическими данными (рис. 2а).

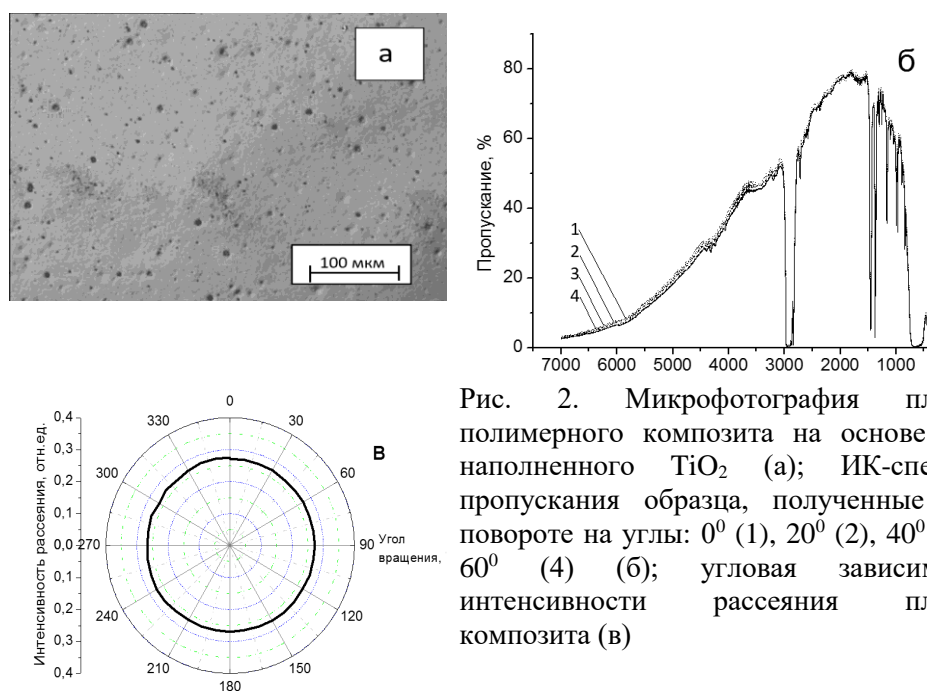


Рис. 2. Микрофотография пленки полимерного композита на основе ПП, наполненного TiO_2 (а); ИК-спектры пропускания образца, полученные при повороте на углы: 0° (1), 20° (2), 40° (3) и 60° (4) (б); угловая зависимость интенсивности рассеяния пленки композита (в)

Результаты исследований полимерной пористой пленки, имеющей поры близкие по форме к кругу, показаны на рис. 3. Пористая пленка ПС на подложке из ПП, приготовленная по методике [27], имеет средний диаметр пор ~ 3 мкм (рис. 3а). ИК-спектры пропускания, полученные при повороте пленки на разные углы, представлены на рис. 3б. Как и в случае ПП- TiO_2 композитной пленки (рис. 2б) заметных

изменений в спектрах не наблюдается, они практически накладываются друг на друга, поэтому не указана нумерация спектров. Следует отметить, что средний диаметр пор, рассчитанный из ИК-спектров, хорошо совпадает с данными электронной микроскопии. Угловая зависимость интенсивности рассеяния пористой ПС пленки имеет форму круга (рис. 3в), аналогично образцу на основе ПП- TiO_2 . Можно сделать вывод, что рассеивающие центры (поры) имеют форму, близкую к кругу.

Рассеивающие частицы анизометричной формы

Особый интерес представляет случай образцов с рассеивающими частицами анизометричной формы. К такому типу рассеивающих частиц можно отнести крейзы (поры), образующиеся при ориентационном вытягивании ПЭ [28, 29]. На микрофотографии (рис. 4а)

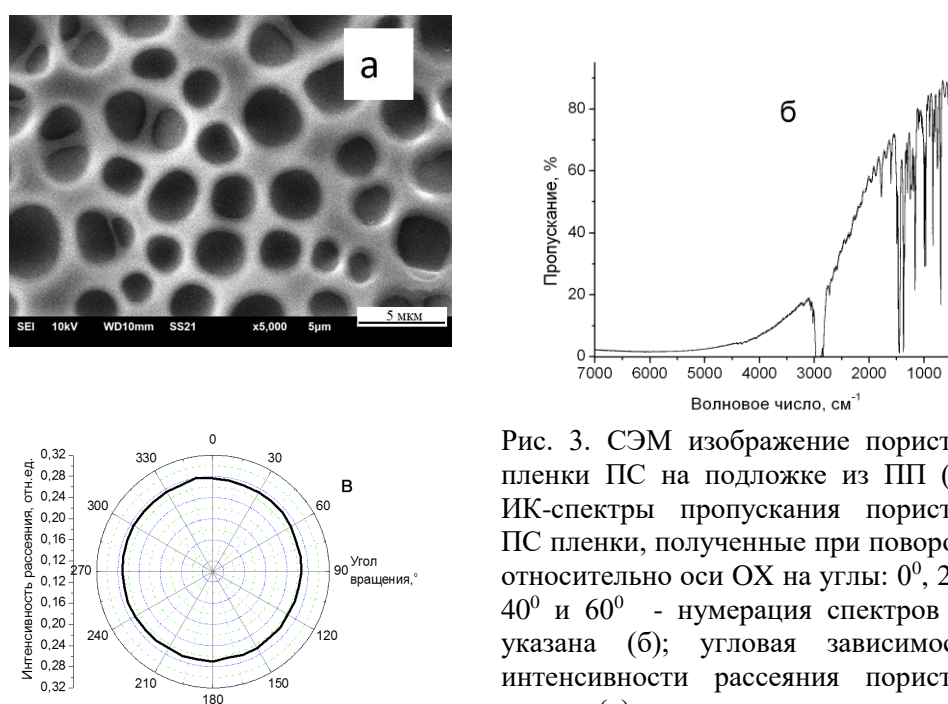


Рис. 3. СЭМ изображение пористой пленки ПС на подложке из ПП (а); ИК-спектры пропускания пористой ПС пленки, полученные при повороте относительно оси ОХ на углы: 0° , 20° , 40° и 60° - нумерация спектров не указана (б); угловая зависимость интенсивности рассеяния пористой пленки (в)

видно, что поры имеют сильно вытянутую (щелевидную) форму, при этом их размеры изменяются в широком интервале, но не превышают ~ 1 мкм. Следовательно, для определения размеров крейзов необходимо использовать спектры ИК- ближнего, видимого и УФ- диапазонов [20].

Изменения в спектре пропускания образца при его вращении относительно оси ОХ демонстрирует рис. 4б. Средний размер пор,

рассчитанный из спектров пропускания по методике [17-20], составляет ~ 800 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 4а). Полученная из спектров пропускания угловая зависимость интенсивности рассеяния (рис. 4в) свидетельствует о том, что поры в исследуемой пленке имеют форму далекую от сферической. Кроме того, по виду угловой зависимости интенсивности рассеяния можно определить не только геометрическую форму рассеивающих частиц, но и их предпочтительную ориентацию в образце. В данном случае крейзы в пленке (рис. 4а и 4в) расположены перпендикулярно оси ориентационной вытяжки ОУ.

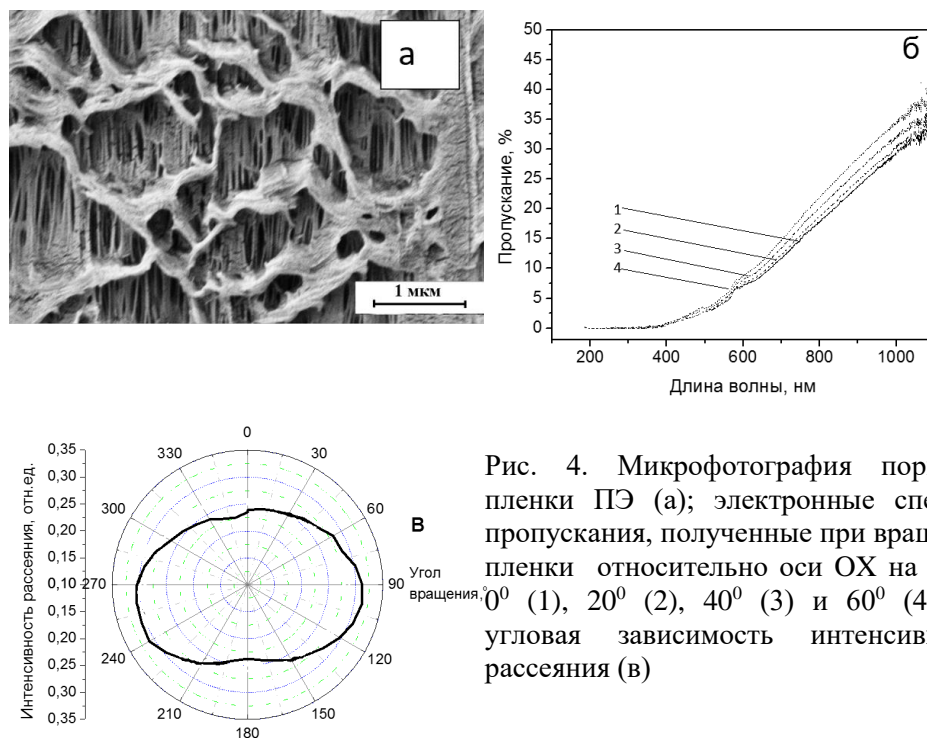


Рис. 4. Микрофотография пористой пленки ПЭ (а); электронные спектры пропускания, полученные при вращении пленки относительно оси ОХ на углы: 0° (1), 20° (2), 40° (3) и 60° (4) (б); угловая зависимость интенсивности рассеяния (в)

Другим примером полимерного материала с рассеивающими частицами анизометричной формы является композит на основе ПП, наполненный УНВ [25]. Микрофотография такого образца представлена на рис. 5а, из которой видно, что УНВ или агрегаты на их основе ориентированы в направлении экструзии или фильерной вытяжки. Размер рассеивающих частиц лежит в микронном диапазоне, поэтому спектры пропускания полимерного композита были получены в ближнем и среднем ИК-диапазонах (рис. 5б). Угловая зависимость величины рассеяния близка к форме эллипса (рис. 5в), при этом его большой диаметр расположен под углом 60° , совпадающим с направлением экструзии пленки через фильеру (рис. 5а).

Таким образом, используя методы оптической спектроскопии и записывая спектры пропускания при вращении пленочного образца относительно координатных осей можно оценить анизотрию геометрической формы рассеивающих центров (пор или частиц наполнителя), а в случае анизометричных частиц, и их ориентацию внутри полимерной матрицы.

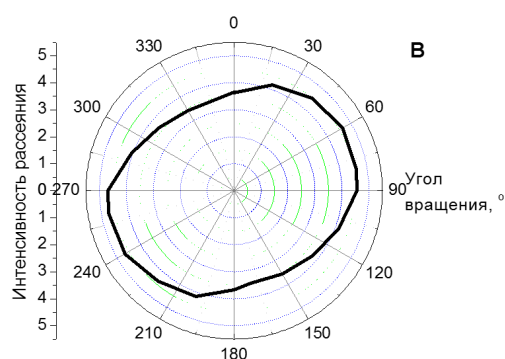
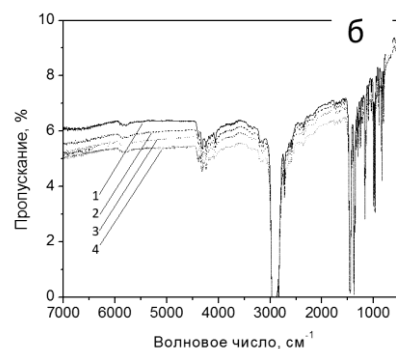
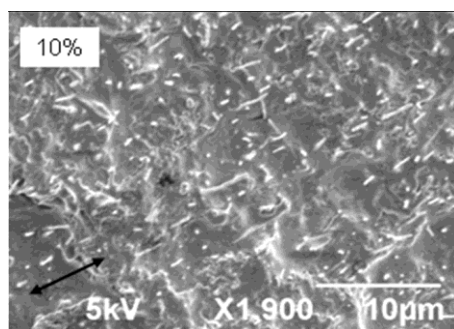


Рис. 5. Микрофотография полимерной пленки композита на основе ПП, наполненного УНВ со степенью наполнения 10%. Стрелкой отмечено направление экструзии пленки (а); ИК-спектры пропускания, полученные при повороте пленки относительно оси ОХ на углы: 0° (1), 20° (2), 40° (3) и 60° (4) (б); угловая зависимость интенсивности рассеяния пленки композита (в)

В работе предлагается новый спектроскопический метод для оценки формы рассеивающих частиц, в том числе анизометричных, и их ориентации в полимерной матрице, позволяющий контролировать качество полимерных пористых и композитных материалов. Суть метода заключается в анализе в спектрах (ИК, видимый, УФ-диапазоны) компоненты, связанной с рассеянием излучения. Поворот образца в кюветной камере спектрометра с небольшим шагом (в данной работе 10°) приводит к проявлению в спектрах эффекта рассеяния, зависящего от формы и площади сечения рассеивающих частиц. Расчет полученных спектральных данных по методике [14-20] позволяет оценить распределение частиц по размерам и средний размер частиц. Построение угловой зависимости интенсивности рассеяния образца дает возможность получить информацию о форме рассеивающих частиц -

сферическая или вытянутая (щелевидная). Традиционный метод заключается в получении индикатрисы рассеяния путем анализа интенсивности рассеянного света под разными углами от неподвижного образца, помещенного в специальный анализатор сферической формы. Преимущество нашего подхода состоит в том, что, во-первых, для оценки анизотрии геометрической формы частиц не требуется дополнительное устройство, а, во-вторых, извлекается информация о геометрической форме частиц внутри полимерной матрицы, что проблематично получить с помощью традиционного подхода.

Следующим этапом наших исследований является подбор модельных полимерных образцов с различной, но известной, геометрической формой рассеивающих частиц и построение для них 3D изображения с использованием спектроскопических измерений, предложенных в настоящей работе.

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. Авторы выражают свою благодарность проф. Э. Бормашенко (Исследовательский институт, г. Ариэль, Израиль), докторам Б. Кречмеру и Б. Лехману (Институт полимерных исследований, г. Дрезден, Германия), проф. Г.К. Ельяшевич и проф. В.Е. Юдину (Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург) за любезно предоставленные образцы пористых и наполненных полимерных материалов.

Список литературы

1. Liang J.Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104. P. 1692.
2. Haggmueller R., Guthy C., et.al. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 2417.
3. Yu L., Dean K., Li L. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. P. 576.
4. Kesting R.E. Synthetic polymer membrane, 1985. NY.: Wiley. 1985. 348 p.
5. Satterfield M.B., Majstrik P.W., et.al. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics. 2006. V. 44. P. 2327.
6. Dasgupta D., Nandi A.K. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 2008.
7. Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А. // Ж. технической физики. 2007. Т. 77, № 6, С. 135-138.
8. Šupová M., Martynková G.S., Barabaszová K. // Science of Advanced Materials. 2011. V. 3, P. 4.
9. Fu S., Sun Z., Huang P., Li Y., Hu N. // Nano Materials Science. 2019. V. 1, Issue 1, P. 2-30.

10. Xu R. Particle Characterization: Light Scattering Methods. 2002 Kluwer Academic Publishers NY, Boston, Dordrecht, London, Moscow.
11. Dore J.C., Webber J.B.W., Strange J.H. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 241. P. 191.
12. Hentschel M. L., Page N. W. // Part. Part. Syst. Charact. 2003. V. 20. P. 25.
13. Маланин М.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Энциклопедия инженера-химика. 2008. № 10. С. 9.
14. Pakhomov P.M., Kruglova E.V., Khizhnyak S.D. // Polymer Science. B. (Russia). 2000. V. 42. № 5-6. P. 169.
15. Pakhomov P.M., Malanin M.N., Kruglova E.V., Khizhnyak S.D. // Polym.Sci. B. (Russia). 2001. V. 43. N 3-4. P. 120.
16. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 5. С. 31.
17. Pakhomov P.M., Malanin M.N., Khizhnyak S.D. // Polymer Science. B. (Russia). 2005. V. 47. № 5-6. P. 194.
18. Khizhnyak S.D., Malanin M.N., Eichhorn K.-J., Pakhomov P.M. // Polym. Sci. B. (Russia). 2008. V. 50. № 5-6. P. 158.
19. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Zharov S.Yu., Eichhorn K.-J. // Fibre Chemistry. 2008. V. 40. № 3. P. 253.
20. Sitnikova V.E., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. // European Researcher. 2013. V. 63. № 11-2. P. 2666.
21. Nielsen L.E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. 1974. NY.: M. Dekker. 536 p.
22. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. 1983. М.: Мир. Ч.1. 382 с.
23. Слуцкер А.И., Марихин В.А. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. № 2. С. 232.
24. Pakhomov P.M., Malanin M.N., Khizhnyak S.D. // Polymer Science. B. (Russia). 2008. V. 50. № 5-6. P. 155.
25. Sitnikova V.E., Khizhnyak S.D., Moskalyuk O.A., Tsobkallo E.S., Yudin V.E. and Pakhomov P.M. // Fibre Chemistry. 2015. V. 47. N 3. P. 220.
26. Pakhomov P. M., Khizhnyak S. D., and Sitnikova V. E. // Journal of Applied Spectroscopy. 2017. V. 84, N. 5. P.837.
27. Bormashenko Ed., Pogreb R., Stanevsky O., et.al. // Materials Letters. 2005. V. 59. P. 2461.
28. Elyashevich G.K., Rosova E.Yu., Karpova E.A. // Patent RU. 1997. №2140936.

29. Kuryndin I.S., Rosova E.Yu., Bukošek V., Elyashevich G.K. // Polymer Science. A. (Russia). 2010. V. 52. № 12. P. 1311.

Об авторах:

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

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

МАРКОВА Алена Игорьевна—аспирант кафедры физической химии, Тверского государственного университета, e-mail: kulema1992@mail.ru

СИТНИКОВА Вера Евгеньевна—кандидат химических наук, старший преподаватель факультета прикладной оптики Университета ИТМО, г. Санкт-Петербург, e-mail: v.e.sitnikova@gmail.com.

DETERMINATION OF THE GEOMETRIC FORM OF SCATTERING PARTICLES INSIDE THE POLYMERIC MATRIX

P.M. Pakhomov¹, S.D. Khizhnyak¹, A.I. Markova¹,

V.E. Sitnikova²

¹TverStateUniversity, Tver

²IPMO University, St. Petersburg

A new spectroscopic method is proposed for assessing the anisometry and orientation of scattering particles (pores or filler particles) inside a polymer matrix by constructing angular dependences of the scattered light intensity. On the example of polymeric materials with different geometric shapes of scattering particles (filler particles and pores of spherical and elongated shapes), angular dependences of the scattered light intensity are constructed, which reflect the geometric shape of the averaged scattering particle.

Keywords: *polymer composite and porous materials, scattering particles, elastic scattering, optical spectrum, anisometry and orientation of scattering particles.*