

УДК 541.64:543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРОВ

© 2005 г. П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк

Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 27.10.2004 г.
Принята в печать 27.01.2005 г.

Методами ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии исследована пористая структура полимерных трековых мембран, перфорированных пленок и пленок мокрого формования. Предложен эффективный ИК-спектральный метод оценки пористости полимерного образца, позволяющий находить размеры пор, их концентрацию и распределение по размерам.

Пористые полимерные материалы находят самое широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Пористость материала, характеризующаяся пустотами или полостями [1], важна при изготовлении окрашенных и прочных синтетических волокон, наполненных пластиков, мембран, фильтров, суперсорбентов и т.д. Широко распространенными методами определения пористости полимеров являются методы адсорбционной и ртутной порометрии, измерения плотностей, визуальные методы (оптическая, электронная и атомно-силовая микроскопия) и другие [2]. Каждый из них рассчитан на определенный рабочий диапазон размера пор и имеет те или иные ограничения. Наиболее существенными ограничениями являются большая длительность подготовки образцов к анализу, относительно низкая скорость обработки информации и разрушающее воздействие на образец. В некоторых случаях данные о пористости относятся к небольшому участку поверхности, вследствие чего отсутствует достоверная информация о пористости образца в целом. Все это побуждает искать новые, более эффективные методы оценки пористости полимерных материалов.

В настоящей работе в качестве метода оценки пористости полимеров (концентрации пор, их среднего диаметра и распределения по размерам) предлагается использовать метод ИК-спектроскопии, в значительной степени лишенный ряда перечисленных выше недостатков.

E-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru (Пахомов Павел Михайлович).

Спектроскописты уже давно обратили внимание на то, что рассеяние ИК-излучения (S) на порах или других рассеивающих частицах в образце может привести к существенному снижению пропускания света. Поэтому с целью исключения рассеивающего эффекта при количественном спектральном анализе для нахождения поглощения или оптической плотности предлагается использовать метод базисной линии [3]. Идея метода оценки пористости заключается именно в анализе влияния рассеяния на ИК-спектр образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пористые образцы (перфорированные пленки, трековые мембранны и пленки мокрого формования) на основе ПЭНП, ПЭТФ и ПВС. Перфорированные пленки ПЭНП получали путем прокалывания острым металлической иглой монолитной пленки толщиной 60 мкм. Таким способом удалось приготовить модельные мембранны с диаметром сквозных пор вплоть до 100 мкм и поверхностной концентрацией пор до ~30%. Дальнейшее повышение концентрации пор вело к их слиянию.

Трековые мембранны на основе ПЭТФ были изготовлены в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна) путем облучения монолитной полимерной пленки пучком ускоренных на циклотроне тяжелых ионов ксенона или криптона. В работе использовали трековые мембранны с диаметром пор от 0.1 до 12 мкм при толщине ПЭТФ-пленки 25 мкм.

Поверхностную концентрацию сквозных пор с оценивали по формуле

$$c = \frac{nS_0}{S} \times 100\%, \quad (1)$$

где n – число пор, $S_0 = \pi \frac{d^2}{4}$ – площадь одной поры, d – средний диаметр поры, S – единица площади поверхности пленки.

Пленки мокрого формования готовили путем растворения порошка ПВС с $M_w = 150 \times 10^3$ в воде при постепенном повышении температуры и перемешивании раствора [4]. Затем горячий гомогенный раствор наносили на стеклянную пластинку и опускали в ванну с осадителем. В качестве осадителя использовали этиловый, бензиловый и бутиловый спирты. Осаждение полимера осуществляли в течение 48 ч. Затем полимерную пленку извлекали из осадительной ванны и сушили до полного испарения осадителя. Толщина готовых пленок ПВС при этом составляла 30–150 мкм.

ИК-спектры пленок записывали на ИК-Фурье спектрометре "Equinox 55" фирмы "Bruker" и решеточном спектрометре "Specord IR-75" фирмы "Carl Zeiss". Для оценки пористости (общего объема пор) образца в ИК-спектре полимера выбирали по возможности наиболее интенсивную полосу поглощения. Для ПЭНП и ПЭТФ такой полосой служила полоса поглощения на частоте $\sim 730 \text{ см}^{-1}$, с помощью которой рассчитывали коэффициент экстинкции

$$\epsilon_{730} = D/l, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность ИК-полосы поглощения на частоте 730 см^{-1} , l – толщина образца. Величина ϵ_{730} в соответствии с работой [5] является мерой общей пористости образца. Чем меньше ϵ_{730} , тем выше пористость полимерного материала.

Средний диаметр пор из ИК-спектров оценивали по значению волнового числа, при котором пропускание снижалось на 50% вследствие рассеяния света (по характерной точке перегиба в ИК-спектре) [5–7].

Поверхность пористых пленок также анализировали с помощью электронного сканирующего микроскопа "Raster Electron Microscope Zeiss DSM

962" и оптического микроскопа "Neophot 30". Размеры пор на микрофотографиях, полученных методами электронной и оптической микроскопии, оценивали при помощи объект-микрометра. Построение гистограмм (кривых распределения пор по размерам) в пленке из данных микроскопии осуществляли путем подсчета и измерения диаметра всех пор на микрофотографии образца. В случае асимметричных пор средний диаметр находили как среднее арифметическое из наибольшего и наименьшего значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая пористость образца

В наших ранних работах [5–7] было показано, что коэффициент экстинкции аналитической ИК-полосы тесно связан с объемной и поверхностной пористостью образца. Поскольку установление количественной связи между коэффициентом экстинкции и пористостью полимера имеет важное практическое значение, первоочередной задачей настоящей работы являлось создание модельных образцов полимера с заведомо известной, но различной пористостью. Контролируемо изменять пористость в объеме образца довольно сложно. Поэтому был предложен способ создания сквозных цилиндрических пор в широком диапазоне их размеров от 1 до 100 мкм (трековые мембранны и перфорированные пленки), число которых можно легко варьировать и подсчитать с помощью микроскопических методов. Такие образцы были изготовлены, для них записаны ИК-спектры и получены микрофотографии пористой поверхности пленки (рис. 1а, 1б).

На рис. 2 представлены ИК-спектры пропускания перфорированных пленок ПЭНП с различной поверхностной концентрацией сквозных пор (средний диаметр пор ~ 113 мкм). Видно, что с увеличением поверхностной концентрации пор доля прошедшего через образец ИК-излучения во всем диапазоне частот падает. Зависимость коэффициента экстинкции ϵ_{730} от поверхностной концентрации пор с демонстрирует рис. 3, из которого следует, что величина ϵ_{730} с повышением поверхностной концентрации пор в образце уменьшается по линейному закону.

Эффект снижения фона из-за рассеяния на порах присущ образцам и с малыми размерами пор. На рис. 4 представлены ИК-спектры пропускания

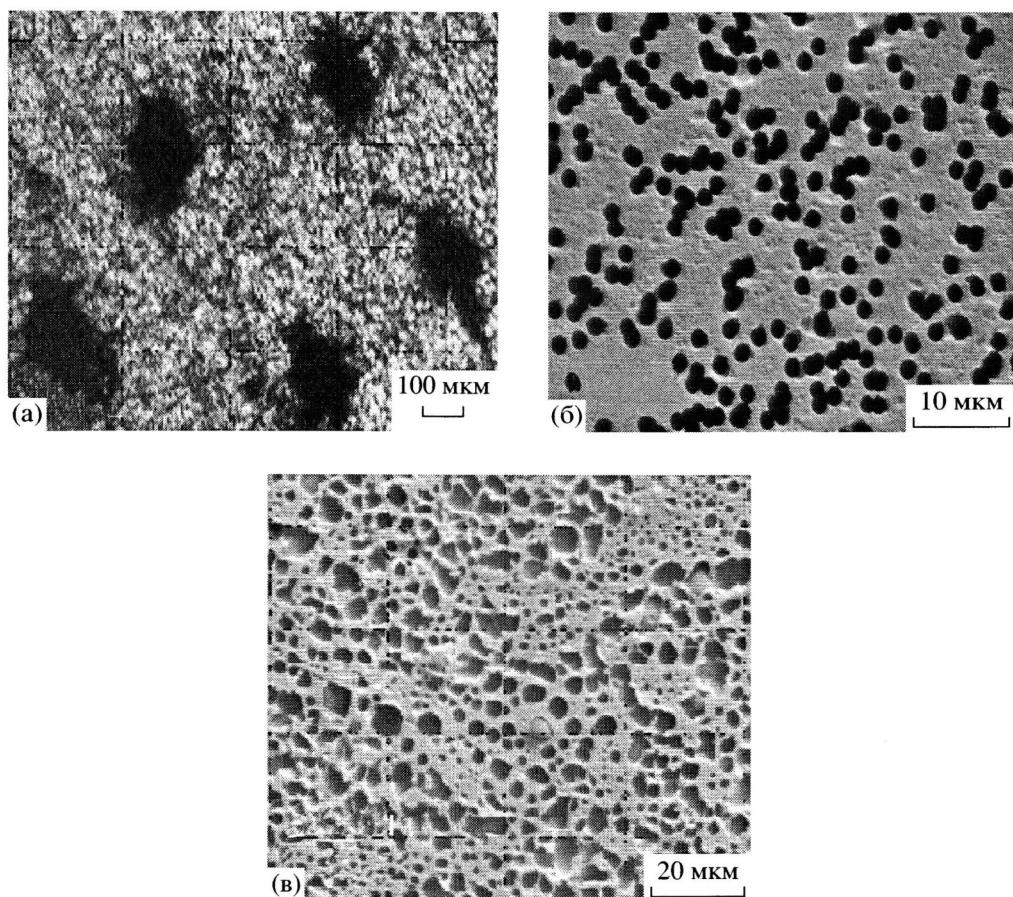


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пористых полимерных пленок: а – перфорированные пленки ПЭНП с диаметром сквозных пор 113 мкм; б – трековые мембранны на основе ПЭТФ с диаметром пор 2.0 мкм; в – пленки ПВС, полученные методом мокрого формования (осадитель бутиловый спирт).

трековых мембран на основе ПЭТФ с постоянным числом пор на единицу поверхности (10^7 см^{-2}). Диаметр пор при этом изменялся от 1.2 до 2.0 мкм. С увеличением диаметра пор, следовательно, пористости, наблюдалось (по аналогии с рис. 2) снижение пропускания ИК-излучения, а зависимость коэффициента ϵ_{730} от поверхностной концентрации пор имела линейный вид.

Таким образом, можно считать, что коэффициент экстинкции аналитической ИК-полосы однозначно и по линейному закону связан с поверхностной концентрацией сквозных пор в рассматриваемом диапазоне размеров (1–100 мкм). Разумно также предположить, что подобного вида зависимости будут иметь место и для замкнутых пор, поскольку рассеяние света происходит как внутри, так и на поверхности полимера. Полученные линейные спектроскопические зависимости могут быть легко использованы для оцен-

ки общей пористости полимерного материала и контроля его качества при изготовлении.

Средний диаметр пор

В том случае, когда диаметр пор перекрывает спектральную область использования прибора (1.25–50 мкм для “Equinox 55” и 2.5–25 мкм для “Specord IR-75”), в ИК-спектре пористого образца проявляется характерный перегиб (рис. 4) [5–7]. Максимальный коэффициент рассеяния достигается на длине волны излучения λ , совпадающей со средним диаметром пор d (дифракционное рассеяние $d \approx \lambda$) [8] и отвечающей точке перегиба. При переходе в область геометрического рассеяния (рассеяния Ми, $d > \lambda$) или рэлеевского рассеяния ($d < \lambda$) коэффициент рассеяния существенно снижается. Поэтому по значению волнового числа, соответствующего точке перегиба на ИК-спектре, можно определить средний диаметр пор [5–7].

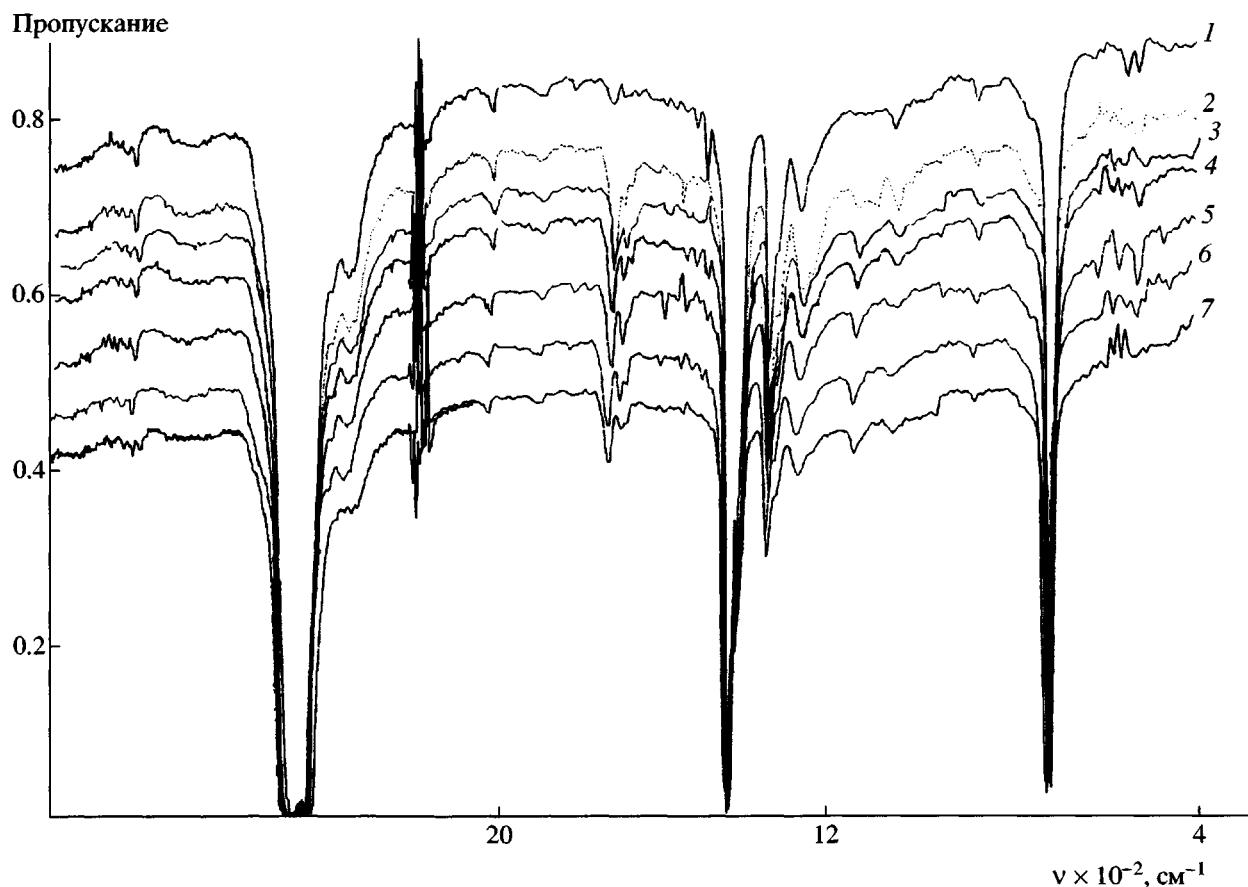


Рис. 2. Изменение ИК-спектра пропускания пленки ПЭНП толщиной 60 мкм и диаметром пор $d = 113$ мкм в зависимости от поверхностной концентрации пор $c = 0$ (1), 7.5 (2), 9.2 (3), 10.9 (4), 22.1 (5), 28.7 (6) и 34.3% (7).

Подъем общего фона и выход его на насыщение в области 500 cm^{-1} и ниже может быть завуалирован интенсивными характеристическими полосами поглощения в указанном ИК-диапазоне (рис. 4). Чтобы исключить этот маскирующий эффект, была использована методика вычитания из ИК-спектров пористых образцов ИК-спектра монолитного образца той же толщины.

Кроме того, дополнительно разработан метод расчета среднего диаметра пор на основании теории рассеяния Рэлея. Относительная погрешность расчета по данной методике, подробное описание которой изложено в работе [9], составляет 5%.

Распределение пор по размерам

Другой важной характеристикой пористого материала является распределение пор по разме-

рам в образце. Как правило, оно представляется в виде графической зависимости числа пор на единице площади от их диаметра. Эти данные можно получить из ИК-спектров путем прямого дифференцирования разностных спектров. На рис. 5 показано распределение пор по размерам для трековых мембран на основе ПЭТФ, оцененное по данным электронной сканирующей микроскопии и ИК-спектров. Полуширина распределений и значения максимумов распределений по данным ИК-спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии, представленная на рис. 5, свидетельствует о неплохом совпадении результатов по данным независимых экспериментальных методов. Значение $dS/d\lambda$ практически пропорционально концентрации пор. Кривые распределения имеют асимметричную форму. Это вполне ожидаемо вследствие образования кластеров в результате пересечений пор друг с другом и их слипания в объеме и на поверхности образца (рис. 1б). Тот

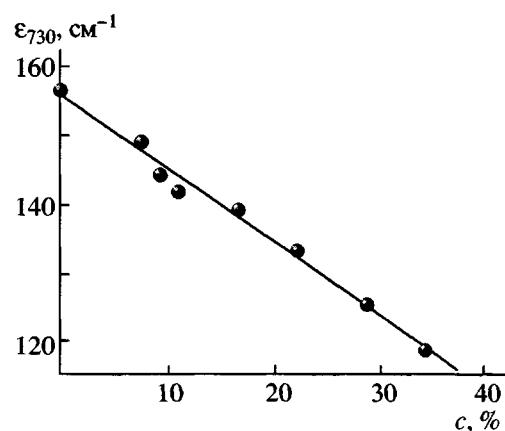


Рис. 3. Изменение коэффициента поглощения ϵ_{730} в зависимости от поверхностной концентрации пор для пленки ПЭНП с диаметром пор 113 мкм.

же эффект ответствен за возможное смещение положения максимума функции распределения от ожидаемой величины в сторону больших значений диаметров пор [5, 6].

Аналогичная процедура оценки вида функции распределения пор по размерам была проведена и для пористых пленок ПВС, полученных методом

мокрого формования. На рис. 6 представлены эти функции. Видно, что распределения пор по размерам, построенные по данным независимых методов, симбатны друг другу, т.е. метод ИК-спектроскопии с хорошей степенью точности может быть использован для оценки пористости таких полимерных пленок. Кроме того, следует отметить, что в зависимости от типа осадителя наблюдаются различные средние диаметры пор (ср. рис. 6а–6в). Для пленки ПВС, полученной осаждением в бутиловом спирте (рис. 6б), распределение пор по размерам достаточно широкое, что в первую очередь связано с “кластерообразованием” (объединением) пор в образце (рис. 1в). Практически полное совпадение параметров искомой кривой (полуширина и максимум распределения) свидетельствует о возможности эффективного применения ИК-спектроскопии для оценки пористости полимерных пленок, независимо от метода их получения.

Таким образом, установлено, что ИК-спектры полимерных материалов несут в себе информацию о пористой структуре объекта. Показано, что значение коэффициента экстинкции аналитической ИК-полосы поглощения линейно связа-

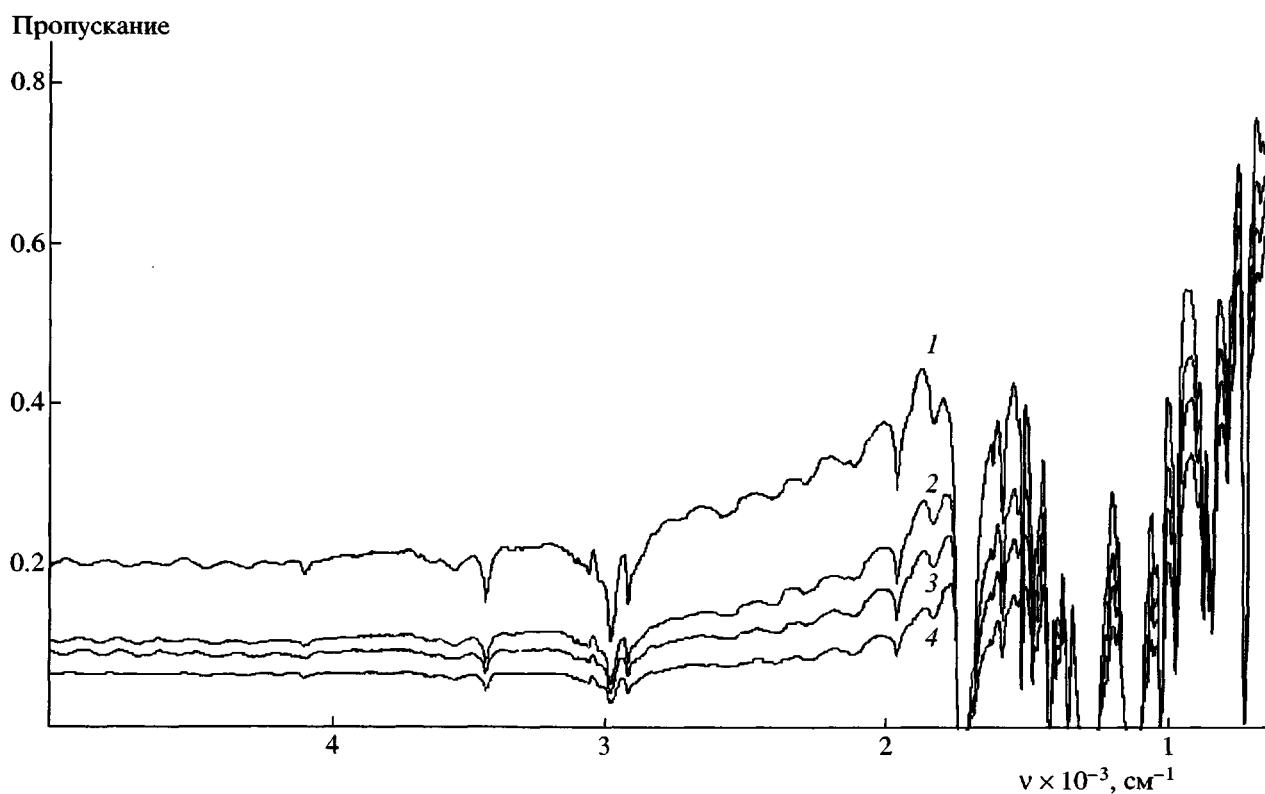


Рис. 4. ИК-спектры трековых мембран на основе ПЭТФ с диаметром пор 1.2 (1), 1.4 (2), 1.7 (3) и 2.0 мкм (4).

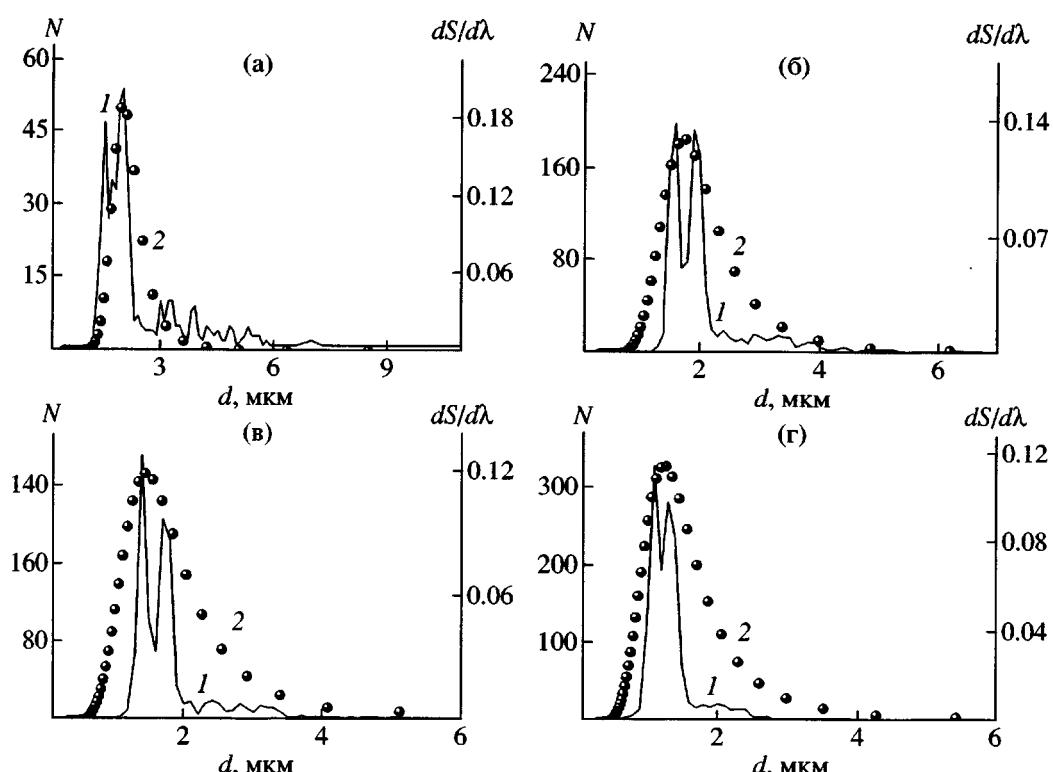


Рис. 5. Распределение пор по размерам в трековых мембранах на основе ПЭТФ по данным метода электронной сканирующей микроскопии (1) и ИК-Фурье спектроскопии (2) для сквозных пор диаметром 2.0 (а), 1.7 (б), 1.4 (в) и 1.2 мкм (г).

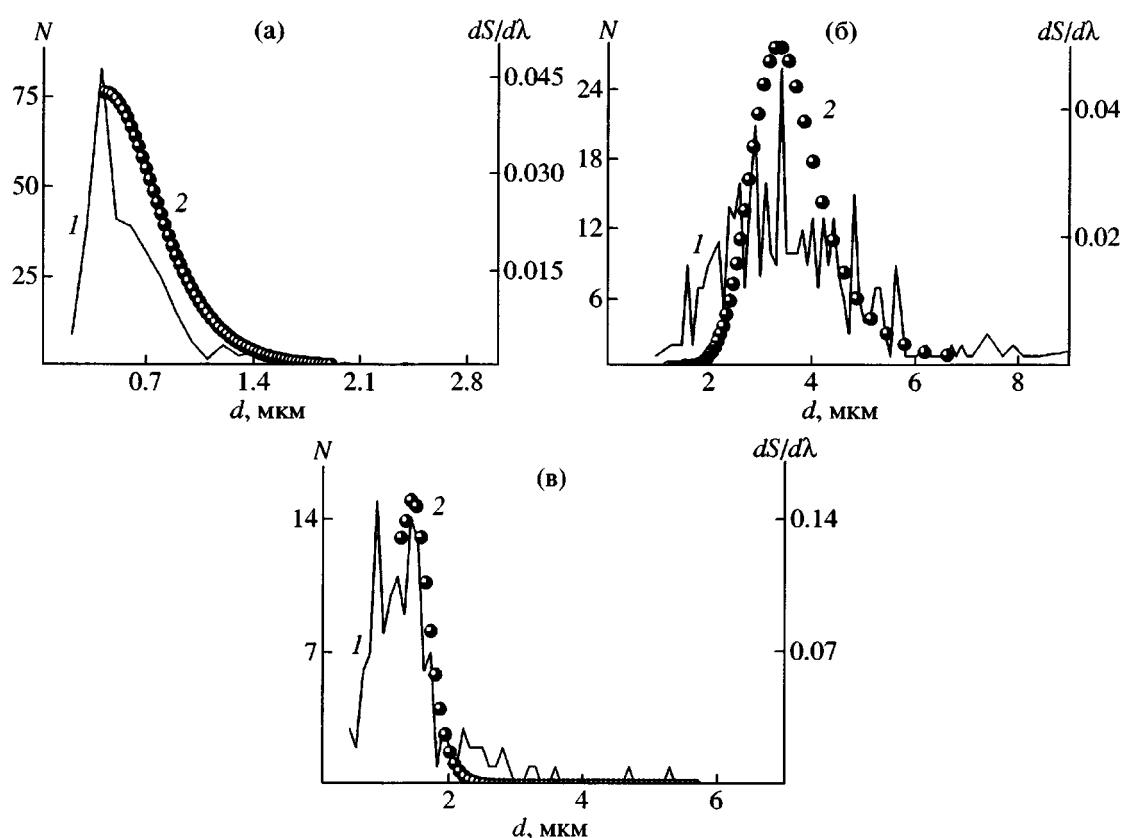


Рис. 6. Распределение пор по размерам для пленок, полученных осаждением ПВС в этиловом (а), бутиловом (б) и бензиловом спирте (в). 1 – данные электронной сканирующей микроскопии, 2 – данные ИК-спектроскопии.

но с поверхностной концентрацией пор в полимерном образце. По дифференциальным и разностным ИК-спектрам можно судить о среднем диаметре пор и их распределении по размерам. Обнаружена хорошая корреляция между спектральными и электронно-микроскопическими данными. Учитывая быстроту записи ИК-спектра и высокую скорость обработки получающейся информации, можно говорить об эффективном использовании спектроскопического метода для решения задач контроля в процессе получения и эксплуатации пористых материалов.

В заключение выражаем благодарность П.Ю. Апелю (ОИЯИ, Дубна) за предоставленные пленки трековых мембран, а также Е. Moeller (Оsnабрюкский университет, Германия) за помощь при получении микрофотографий поверхности трековых мембран методом электронной сканирующей микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970.
2. Tager A.A. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976.
4. Маланин М.Н., Андрианова Н.С., Moeller E., Пахомов П.М. Физикохимия полимеров. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2004. Т. 10. С. 13.
5. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1081.
6. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Круглова Е.В., Хижняк С.Д // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 4. С. 764.
7. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 5. С. 31.
8. Зисман Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики. М.: Наука, 1970. Т. 3.
9. Маланин М.Н., Пахомов П.М. // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2004. № 11.

IR Spectroscopic Technique for Studying Polymer Porosity

P. M. Pakhomov, M. N. Malanin, and S. D. Khizhnyak

Tver State University,
Sadovy per. 35, Tver, 170002 Russia

Abstract—Optical and electron microscopy and IR spectroscopy were employed to study the porous structure of polymeric track membranes, perforated films, and films prepared by the wet formation technique. An efficient IR spectral method was proposed for evaluating the porosity of polymer samples, that is, for measuring the size of pores, their concentration, and size distribution.

Сдано в набор 9.02.2005 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Подписано к печати 18.04.2005 г.

Усл. кр.-отт. 6.9 тыс.

Тираж 285 экз.

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Зак. 293

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерperiодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6