

УДК 541.64:543.422.4

ОЦЕНКА АНИЗОТРОПИИ ПОР В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ¹

© 2008 г. П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк

Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 14.11.2007 г.
Принята в печать 31.01.2008 г.

На примере полимерных трековых мембран рассмотрена ИК-спектроскопическая методика оценки анизотропии пор. Суть метода состоит в изучении характера рассеяния света при повороте образца относительно направления падающего на него ИК-излучения, что приводит к изменению сечения рассеивающей поры.

Широко распространены такие методы определения пористой структуры (общая пористость, средний диаметр пор, распределение пор по размерам) полимеров, как адсорбционная и ртутная порометрия, измерение плотности, микроскопия [1], малоугловая рентгеновская дифракция [2], дифракция нейтронов [3], ЯМР [4, 5], эллипсометрия [6], резерфордовское обратное рассеяние [7], спектроскопия позитронной аннигиляции для оценки нанопористости [8]. Для получения исчерпывающей информации о структуре пористого объекта необходимо учитывать также форму или геометрию пор. К сожалению, среди упомянутых выше экспериментальных методов изучения пористой структуры этот параметр можно оценивать только с помощью методов микроскопии, дифракции нейтронов или рентгеновских лучей, а также ЯМР. Для неразрушающей оценки формы пор пригодны только методы малоугловой рентгеновской дифракции и дифракции нейтронов, однако при этом доступны лишь нанопоры. В лабораторной практике принято определять анизотропию (или форму) рассеивающих элементов (в нашем случае, пор) и ее влияние на характер рассеяния при помощи построения индикатрисы рассеяния и анализа ее вида [9, 10]. Определяемые при этом угловые зависимости интенсивности

рассеяния падающего излучения довольно трудоемки с точки зрения постановки эксперимента.

Ранее в работах [11, 12] сообщалось о разработке ИК-спектрального метода оценки пористости полимерных материалов в микронном диапазоне. Согласно одному из допущений метода, предполагалось, что поры в образце сферические или близкие к этой форме. Однако уже на примере трековых мембран (сквозные или открытые цилиндрические поры) видно, что, несмотря на приемлемое количественное описание пористой структуры, форма пор далека от этого идеального случая.

Цель настоящей работы – изучение анизотропии пор в полимерном материале с помощью метода ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили трековые мембранны на основе ПЭТФ. Трековые мембранны 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 со средним диаметром пор от 0.1–12.0 мкм при толщине пленки ПЭТФ 25 мкм.

Из общих соображений понятно, что среднее сечение цилиндрических пор в плоскости $Y Oz$ пропорционально углу между осью трекового канала и направлением электромагнитного излуче-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32609а и 06-03-08111офи).

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

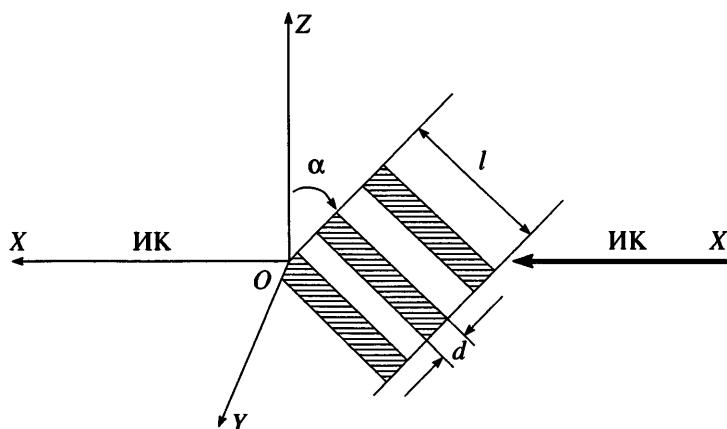


Рис. 1. Схема вращения трековой мембранны (толщиной l и средним диаметром пор d) относительно положения нормали к падающему ИК-излучению. Поры – заштрихованные области. α – угол поворота мембраны относительно оси OY .

ния на образец (рис. 1). Вращая пористый полимерный образец вокруг оси OY , можно плавно изменять форму сечения трекового канала от круглого (концы трековой мембранны лежат в плоскости YOZ) до прямоугольного, а также размер этого сечения.

ИК-спектры пленок записывали на ИК-Фурье спектрометре “Equinox 55” фирмы “Bruker” при угле поворота $\alpha = 0^\circ, 30^\circ$ и 45° по отношению к падающему ИК-излучению. Средний диаметр пор и распределение пор по размерам определяли в соответствии с методикой [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно геометрическим представлениям, в случае сферических пор не происходит изменения размера их сечения при повороте образца, а в случае цилиндрических – увеличение (или уменьшение) сечения пор пропорционально косинусу угла поворота пленки относительно оси OY (рис. 1).

Средний размер пор в трековых мембранных в зависимости от угла поворота от нормали по отношению к падающему излучению

На рис. 2а представлены ИК-спектры трековых мембранны, полученные при различных углах поворота образца по отношению к падающему излучению. Видно, что с увеличением угла поворота положение минимума на спектрах пропускания, обусловленное рассеянием света, смешается в длинноволновую область, как это предполагалось в работах [11, 12], т.е. сторону больших значений среднего диаметра пор. Вычитая из ИК-спектра пропускания мембранны ИК-спектр монолитного образца одинаковой толщины и дифференцируя результат вычитания [11, 12], получим распределение рассеивающих центров по размерам для различных положений образца по отношению к падающему излучению. Значения экстремума кривой распределения пор по размерам (рис. 2б) в трековой мембранны для разных углов поворота приведены в таблице.

Как видно, экспериментальное значение среднего размера пор достаточно хорошо согласуется с ожидаемой величиной. Следовательно, сделанные предположения и выводы правильные. Рост относительной погрешности в зависимости от угла поворота образца α можно объяснить увеличением эффективной толщины образца и отклонением цилиндрических пор от положения нормали в объеме полимера. Таким образом, наличие (или отсутствие) изменения среднего диаметра пор вследствие поворота плоскости пленки на различные углы от положения нормали (по отношению к падающему излучению) говорит об анизотропии (или изотропии) пор в полимерном образце. Значит, метод ИК-спектроскопии можно

Угол поворота α , град	Ожидаемый размер пор, мкм	Рассчитанный размер пор, мкм	Относительная погрешность, %
0	1.8	1.8	0
30	2.1	2.0	5.0
45	2.6	2.2	15.3

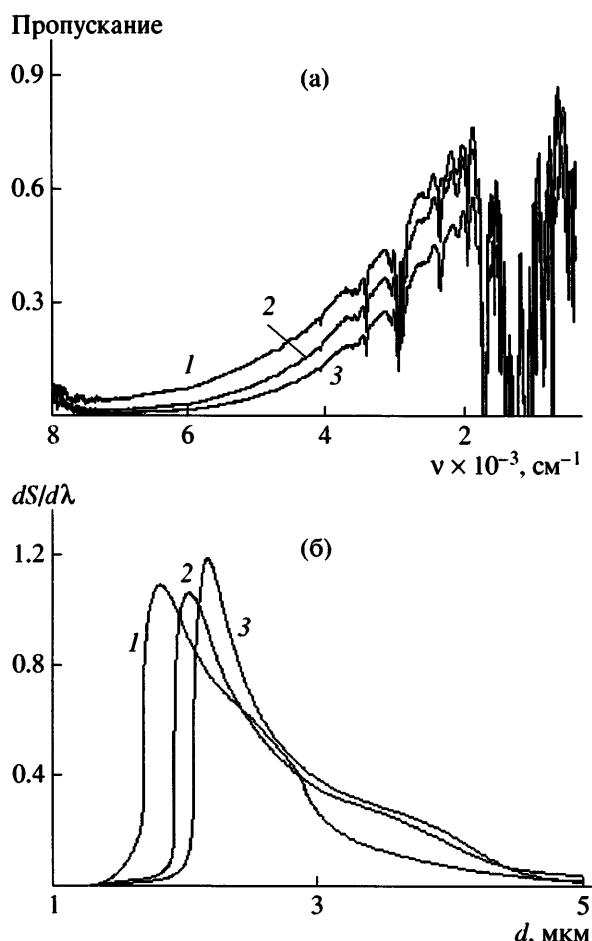


Рис. 2. ИК-спектры пропускания трековой мембранны ($d = 1.8 \mu\text{мм}$) (а) и распределение пор по размерам (б) в образце при угле поворота $\alpha = 0^\circ$ (1), 30° (2) и 45° (3) плоскости трековой мембранны по отношению к падающему излучению.

эффективно использовать для идентификации анизотропии пор, что наряду с определением таких параметров пористого полимерного материала, как общая пористость, средний диаметр пор и распределение пор по размерам, дает наиболее

полное представление о пористой структуре изучаемого полимерного объекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Порай-Кошиц Е.А. // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 5.
3. Dore J.C., Webber J.B.W., Strange J.H. // Colloids and Surfaces A. 2004. V. 241. P. 191.
4. Гогелашивили Г.Ш., Ладычук Д.В., Грунин Ю.Б., Варташян Р.Ш., Андреева М.А., Пасынкова О.И., Кречетов А.А. // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. 10. Ч. 3. С. 5.
5. Виноградова М.С., Сагидуллин А.И. // Структура и динамика молекулярных систем. 2004. Вып. 11. Ч. 1. С. 339.
6. Астрова Е.В., Воронков В.Б., Ременюк А.Д., Толмачев В.А., Шуман В.Б. // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33. № 10. С. 1264.
7. Беляков Л.В., Макарова Т.Л., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Сресели О.М. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 9. С. 1122.
8. Sun J.N., Gidley D.W., Hu Y.F., Frieze W.E., Yang S. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 726. P. Q10.5.1.
9. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
10. Слуцкер Л.И., Марихин В.А. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. № 2. С. 232.
11. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1066.
12. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 5. С. 31.

IR Spectroscopic Study of Pore Anisotropy in Polymer Films

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

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

e-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru

Abstract—IR spectroscopy has been applied to estimate the pore anisotropy of polymer track-etch membranes. This method is based on examination of the pattern of light scattering under turn of the sample relative to the incident IR radiation. As a result, the section of a scattering pore changes.