

ISSN: 2219-8229

E-ISSN: 2224-0136

Founder: Academic Publishing House *Researcher*

DOI: 10.13187/issn.2219-8229

Has been issued since 2010.



European Researcher. International Multidisciplinary Journal

Chemical Sciences

Химические науки

UDC 541.64:593.199

### **Application of Optical Spectroscopy for Studying the Morphology of Polymer Composites \***

<sup>1</sup>Vera E. Sitnikova

<sup>2</sup>Svetlana D. Khizhnyak

<sup>3</sup>Pavel M. Pakhomov

<sup>1</sup>Tver State University, Russian Federation

Sadovyi pereulok 35, Tver city, 170002

PhD students

E-mail: kresenka@gmail.com

<sup>2</sup>Tver State University, Russian Federation

Sadovyi pereulok 35, Tver city, 170002

PhD (chemistry)

E-mail: sveta\_khizhnyak@mail.ru

<sup>3</sup>Tver State University, Russian Federation

Sadovyi pereulok 35, Tver city, 170002

Dr. (Chemistry), Professor

E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

**Abstract.** In order to estimate the concentration and size of the scattering particles within the polymer matrix, a spectroscopic method was developed. The essence of this method lies in the analysis of the extinction coefficient of the intensity of radiation in the optical range because of the absorption of light of a polymeric matrix material, and also due to the scattering of light by pores or filler particles. Polymer films with different scattering particles were investigated by UV, and FTIR spectroscopy. It was discovered that in all cases the higher the concentration of the scattering particles in the matrix was, the greater effect of the elastic diffractive scattering was occurring. The comparison of the size of scattering particles matches with the data collected through optical and electron microscopy.

**Keywords:** spectroscopic method; elastic diffractive scattering; polymer films; scattering particles; filler particles.

**Введение.** Развитие современной промышленности предполагает создание материалов с новыми улучшенными свойствами. Современные технологии позволяют разрабатывать композиционные материалы, содержащие нанонаполнители различной природы. Введение малых количеств наноразмерных наполнителей позволяет в

---

\* Работа выполнена в рамках проекта German-Russian Interdisciplinary Science Center (G-RISC) № C-2021a-2.

значительной степени улучшить свойства конечного композиционного материала. Известно [1], что эффективность модификации полимеров дисперсными частицами зависит от таких характеристик наполнителя, как размер и форма частиц, их объемная доля, распределение частиц по размерам, однородность распределения наполнителя по объему полимерной матрицы. Для достижения стабильности физических свойств получаемых материалов необходим тщательный контроль фракционного состава наполнителей. При этом важна не только точность, но и быстрота методики, что позволяет не отклоняться от технологии производства композиционного материала.

В процессе изготовления дисперсно-наполненных полимерных композитов часто происходит агрегация частиц исходного нанонаполнителя в более или менее крупные агрегаты из этих частиц [2]. Процесс агрегации частиц отражается на свойствах композитов. Поэтому очень важно на этапе создания полимерных композитов контролировать концентрацию и размеры агрегатов частиц наполнителя, а также их распределение по размерам.

Для характеристики частиц наполнителя в полимерном материале существует множество инструментальных методов, но каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Главным недостатком многих методов (в частности, микроскопических) является затруднительность анализа частиц наполнителя в объеме образца. Лишенным данного недостатка является предложенный нами ранее метод ИКспектроскопии [3-11]. Кроме того, этот метод сравнительно прост, доступен и эффективен.

Поэтому целью настоящей работы является изложение основ спектроскопического подхода при изучении наполненных полимерных материалов, распространение указанного подхода на весь оптический диапазон (УФ-, видимая и ИКобласти) спектра, а также рассмотрение применимости данного подхода к спектроскопии КР.

**Материалы и методы.** Суть метода заключается в том, что при прохождении ИК-излучения через «мутную» среду (например, пористый или наполненный полимерный образец толщиной  $l$ ) (рис. 1) происходит ослабление его интенсивности за счет поглощения материалом матрицы и рассеяния от частиц наполнителя. При этом интенсивность падающего излучения  $I_0$  уменьшается до величины прошедшего излучения  $I_T$ .

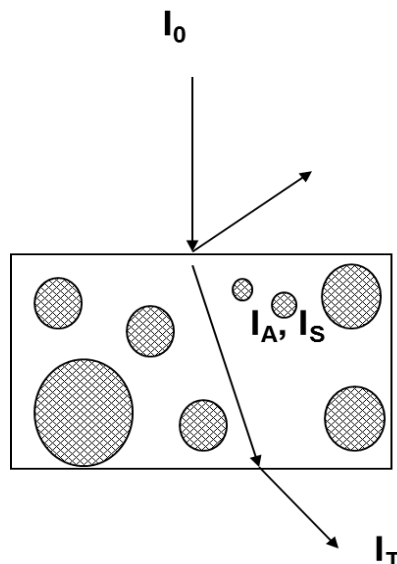


Рис. 1. Схема взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

Коэффициент экстинкции (или ослабления) излучения  $\varepsilon$  включает в себя поглощательную  $\varepsilon_A$  и рассеивающую  $\varepsilon_S$  части. Математически это можно выразить следующим образом.

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_S \quad (1)$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I_T} = \frac{D}{l} \text{ или } D = \varepsilon_A l = k_A c l, \quad (2)$$

$$\varepsilon_S = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_S} = \frac{S}{l} \text{ или } S = \varepsilon_S l \sim k_S c l, \quad (3)$$

где  $D$  – оптическая плотность,  $S$  – величина рассеяния излучения,  $k_A$  и  $k_S$  – коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно,  $c$  – концентрация поглощающих или рассеивающих центров,  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $I_S$  и  $I_T$  – соответственно интенсивности рассеянного и прошедшего через образец излучения.

Для нахождения концентрации и размера рассеивающих частиц, их распределения по размерам использован спектроскопический эффект, который ранее был обнаружен для пористых материалов [3-11]. В том случае, когда размеры ( $d$ ) рассеивающих частиц (поры или частицы наполнителя) совпадают с длиной волны ( $\lambda$ ) падающего 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, и действуют законы геометрической оптики). Выделяя из ИК-спектра компоненту, связанную с рассеянием на частицах наполнителя, путем вычитания из спектра ненаполненного (монокристаллического) материала спектр наполненного (или пористого) (рис.2 а), и дифференцируя эту компоненту (спектр вычитания, рис.2 б) по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), легко получить распределение рассеивающих частиц (пор) по размерам (рис.2 в). 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.

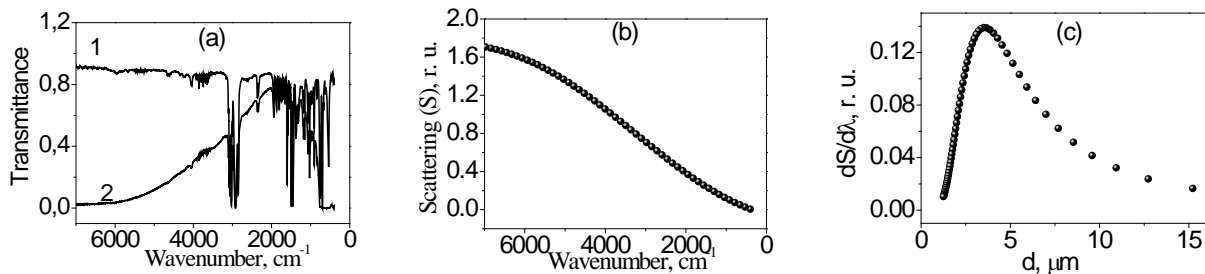


Рис. 2. а – ИК спектры монокристаллической (1) и пористой (2) пленки СВМПЭ; б – кривая рассеяния, полученная вычитанием из спектра монокристаллического образца спектра наполненного или пористого образца одинаковой толщины; в – распределение рассеивающих частиц по размерам, полученное дифференцированием кривой рассеяния по длине волны

Следует также отметить, что для хорошего проявления эффекта рассеяния в ИК-спектре образца необходимо, чтобы выполнялись следующие условия

$$|\rho_M - \rho_H| \gg 0; |n_M - n_H| \gg 0, \quad (4)$$

где  $\rho_M$ ,  $n_M$  и  $\rho_H$ ,  $n_H$  – соответственно плотность и показатель преломления вещества матрицы или наполнителя.

В работе в качестве объектов исследования выбраны полимерные композиты с наполнителями различной природы. Композиции составляли таким образом, чтобы в изучаемых системах выполнялось условие (4), т.е. варьировалась разница показателей преломления « $n$ » матрицы и наполнителя. В качестве полимерной матрицы композитов использовался поливиниловый спирт (ПВС) с такими неорганическими наполнителями как

карбонат кальция и оксид титана. Показатели преломления используемых веществ представлены в таблице.

Таблица.

### Отношение показателей преломления полимера и наполнителя

Полимерная матрица	Отношение показателей преломления ПВС и наполнителя	
	Оксид титана (TiO <sub>2</sub> )	Карбонат кальция (CaCO <sub>3</sub> )
ПВС	1,49/2,7	1,49/1,57

Основными методами исследования являлись методы оптической спектроскопии. Запись ИК спектров в среднем (от 400 до 7000 см<sup>-1</sup>) диапазоне осуществляли на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55», КР спектров – в диапазоне 1000-5000 см<sup>-1</sup> на КР спектрометре «HoribaJobinYvonHR800», в видимой и УФ областях (от 190 до 900 нм) – «EvolutionArray» фирмы «Thermo». Анализ среднего размера частиц наполнителя и их распределения по размерам осуществляли в соответствии с методикой, изложенной в работах [8-11].

В качестве независимых контролируемых методов использовались визуальные методы оптической и электронной микроскопии. Поверхность пористых пленок ПЭ исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа «JEOL 6610LV». Кроме того, в работе использовали оптический микроскоп «Olimpus».

**Обсуждение результатов и выводы.** В качестве объектов исследовались полимерные композиты на основе ПВС с карбонатом кальция и оксидом титана в качестве наполнителей. На рис. 2, 3 представлены микрофотографии таких композитов. По микрофотографиям можно оценить, как с ростом концентрации наполнителя в полимере увеличиваются агрегаты частиц.

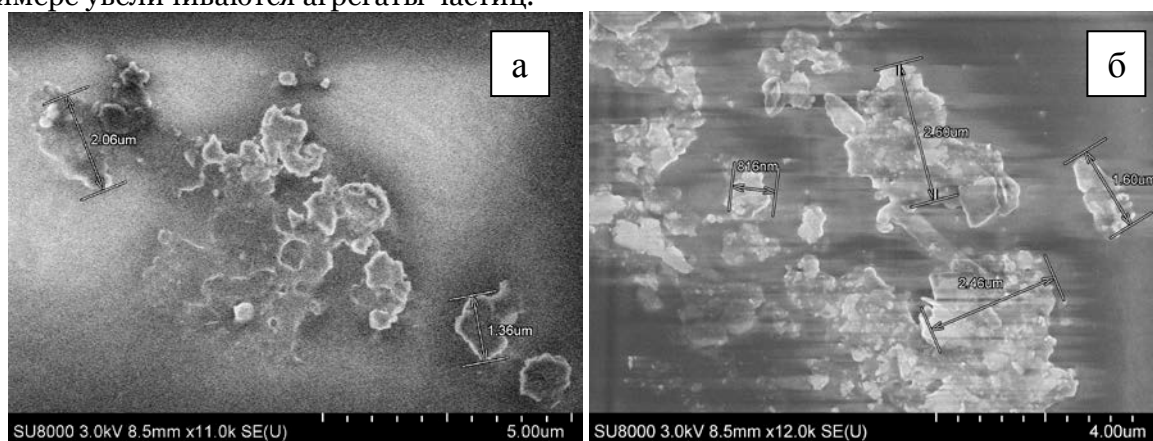


Рис. 2. Оптические микрофотографии полимерных композитов на основе ПВС с различным содержанием CaCO<sub>3</sub>: 1% (а), 10% (б)

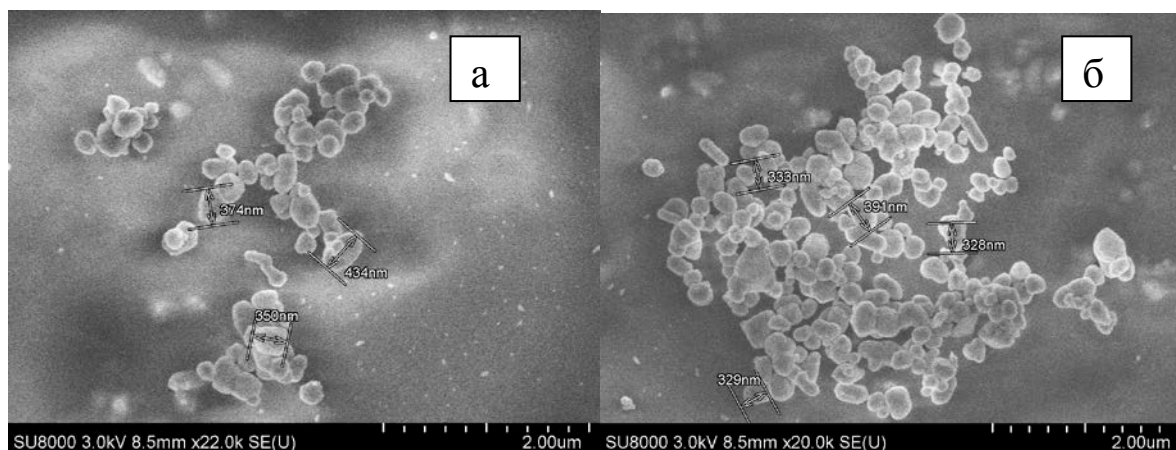


Рис. 3. СЭМ снимки полимерных композитов на основе ПВС с различным содержанием TiO<sub>2</sub>: 1 (а) и 10% (б)

Для того чтобы исследовать морфологию пленок полимерных композитов ИК спектроскопическим методом, в соответствии с данными рис. 2, записываются ИК спектры пропускания чистой (ненаполненной) пленки и спектры полимерных композитов с различной концентрацией наполнителя. На приведенных ИК спектрах видно, что во всех случаях с ростом концентрации порошка наполнителя в полимерном композите наблюдается снижение светопропускания и проявляется эффект рассеяния. Кроме того, из представленных ИК спектров видим, что чем выше концентрация частиц наполнителя, тем характерный «перегиб» сдвигается в сторону более низких частот.

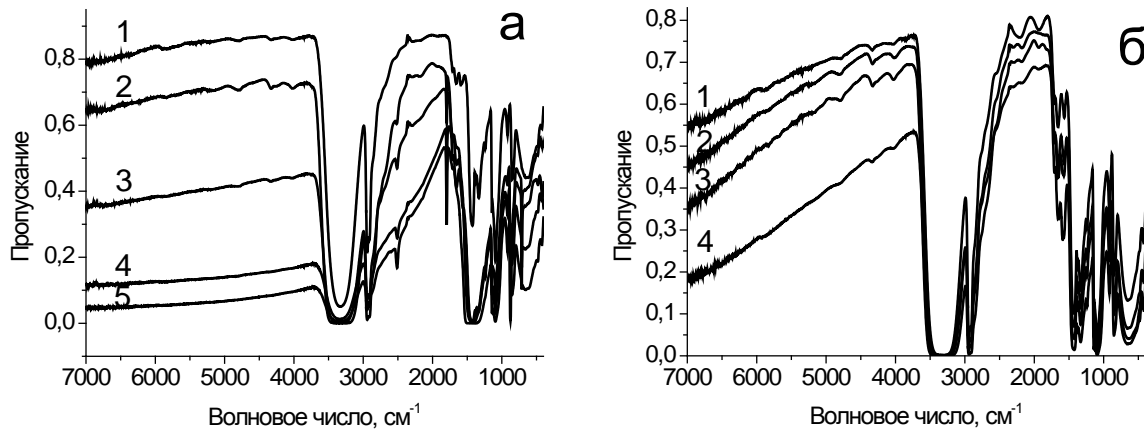


Рис. 4. ИК спектры полимерных композитов на основе ПВХ с различными степенями наполнения  $\text{CaCO}_3$  (а) 1 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 20% (5) и  $\text{TiO}_2$  1 (1); 3 (2); 5 (3); 10% (4)

Используя ИК спектроскопическую методику, описанную выше, рассчитаны распределения частиц по размерам карбоната кальция и оксида титана (рис. 5 а, б).

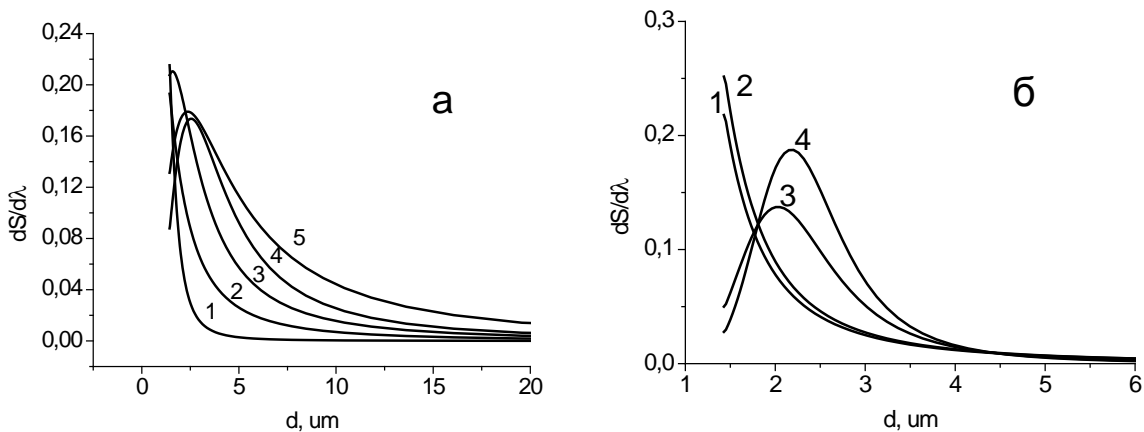


Рис. 5. Распределение по размерам частиц карбоната кальция (а) и оксида титана (б) с различной степенью наполнения композита: 1 (1); 3 (2); 5 (3); 10 (4); 20% (5)

Легко видеть, что результаты определения среднего размера частиц (рис. 5 а, б) качественно согласуются с электронными микроснимками (рис. 2, 3), однако для пленок с наименьшей концентрацией наполнителя средний размер частиц не попадает в диапазон длин волн ИК излучения (от 1,4 до 25,0 мкм). Для того чтобы определить размеры частиц наполнителя для этих пленок необходимо перейти к излучению с меньшей длиной волны – в УФ и видимую область спектра с длиной волны от 190 до 900 нм.

Рассуждения, представленные выше, справедливы для всего оптического диапазона (УФ, видимая и ИК области). На рис. 6 а, б представлены УФ спектры тех же полимерных композитов из ПВХ и карбоната кальция, для которых с помощью ИК спектроскопического метода были рассчитаны средние размеры частиц наполнителя.

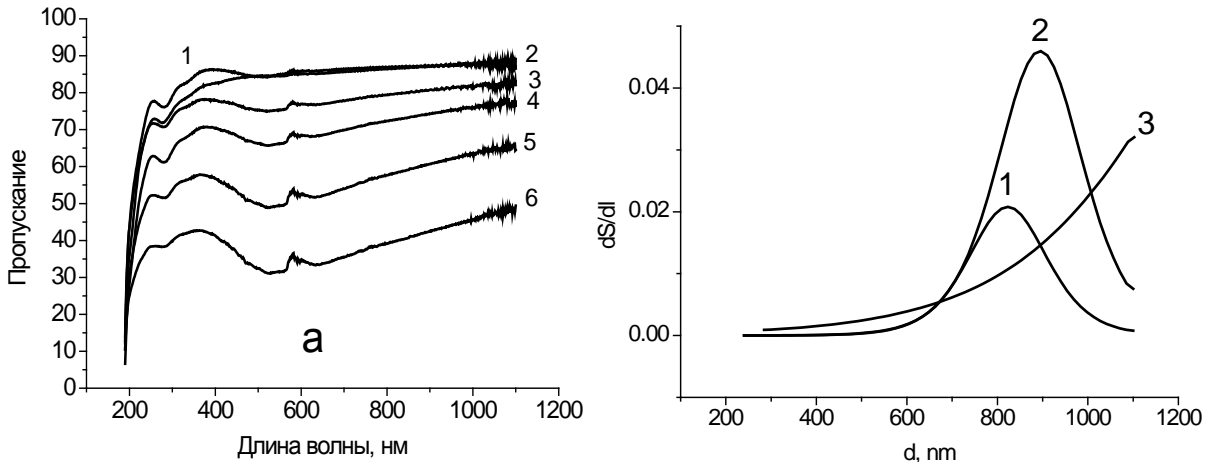
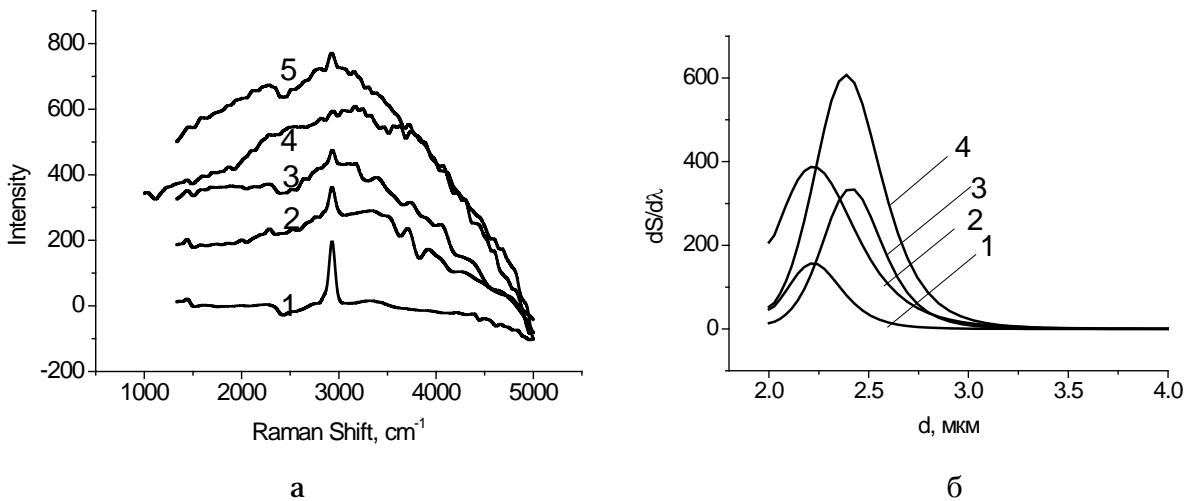


Рис. 6. УФ спектры чистой пленки ПВХ (1) и полимерных композитов на основе ПВХ с содержанием карбонатом кальция 1 % (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5) и 20% (6), и распределения частиц карбоната кальция в композитах с 1 (1), 3 (2) и 5% (3) наполнением

Обработку спектров пропускания в соответствии с методикой, представленной на рис. 4, иллюстрирует рис. 6, б. Выходящие за рамки ИК диапазона распределения по размерам частиц карбоната кальция удастся рассчитать из УФ спектров.

Эффект рассеяния на частицах наполнителя в полимерных композитах обнаружен также и с помощью КР спектроскопии. Рис. 7 демонстрирует влияние рассеяния от частиц наполнителя в композите с матрицей из ПВХ на КР спектр образца. С ростом степени наполнения образца растет и фоновое рассеяние (рис. 7 а, в). Результат обработки КР спектров в соответствии с методикой, представленной на рис. 4, иллюстрируют рис. 7 б, г. Видим, что с ростом степени наполнения средний размер рассеивающих частиц возрастает, скорее всего, за счет их агрегации. Данные КР спектроскопии подтверждены результатами микроскопических исследований (рис. 2, 3).





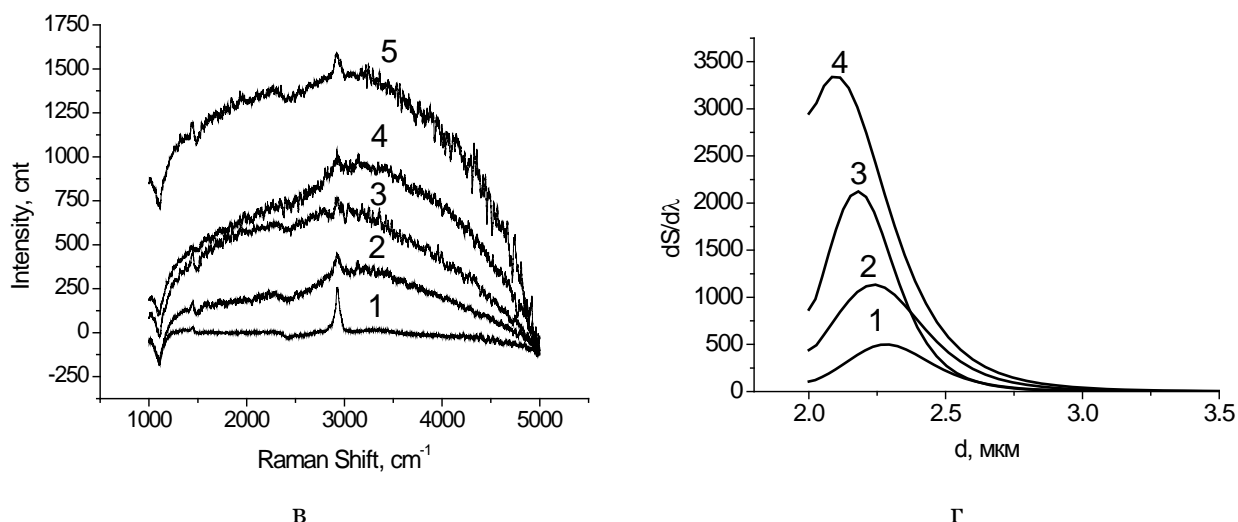


Рис. 7. КР спектры пленки ПВХ (1) и композитов на основе ПВХ с различной степенью наполнения  $\text{CaCO}_3$  (а) и  $\text{TiO}_2$  (в) 1 (2); 3 (3); 5 (4); 10 (5) и 20% (6), а также распределение по размерам частиц  $\text{CaCO}_3$  (б) и  $\text{TiO}_2$  (г) в матрице ПВХ с различной степенью наполнения композита: 1 (1); 3 (2); 5 (3); 10% (4)

**Заключение.** В результате данной работы предложен, обоснован и проиллюстрирован на примере полимерных композитов спектроскопический метод характеристики рассеивающих частиц внутри полимерной матрицы. С помощью этого метода в оптическом диапазоне длин волн, основываясь на раздельном анализе ослабления проходящего через образец излучения за счет поглощения и рассеяния, можно определять степень наполнения образца рассеивающими частицами, средний размер рассеивающих частиц и их распределение по размерам в широком диапазоне длин волн от 200 нм до 25 мкм.

#### Примечания:

1. Хвостов С.А. Технология получения наноструктурированных композиционных материалов / С.А. Хвостов, А.В. Роголев, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Ползуновский вестник. 2007. №3. С. 162–166.
2. Ahmed S., Jones R.F. The effect of particulate agglomeration and the residual stress state on the modulus of filled resin. Part I. Modulus of untreated graded sandfilled composite// *Composites*. 1998. V. 19. №4. P. 277–282.
3. Пахомов П.М. Изучение пористости полимеров методом ИК спектроскопии / П.М. Пахомов, Е.В. Круглова, С.Д. Хижняк // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 2000. Т.42. С. 1081.
4. Пахомов П.М. Трековые мембраны из полиэтилентерефталата / П.М. Пахомов, М.Н. Маланин, Е.В. Круглова, С.Д. Хижняк // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 2001. Т. 43. С. 764–768.
5. Пахомов П.М. Определение пористости полимерных пленок методом ИК спектроскопии / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, М.Н. Маланин, Ю.Н. Михайлова // *Заводская лаборатория: Диагностика материалов*. 2002. Т. 68. С. 31–33.
6. Пахомов П.М. ИК спектроскопический метод определения пористости полимеров / П.М. Пахомов, М.Н. Маланин, С.Д. Хижняк // *Высокомолек. соед. Сер. Б*. 2005. Т. 47. С. 1066–1072.
7. Маланин М.Н. Формирование пористой структуры в пленках ксерогелей на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и многослойных углеродных трубок / М.Н. Маланин, Е. Moeller, П.М. Пахомов. // *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80. С. 983–987.
8. Хижняк С.Д. Изучение полимерных смесей и композитов методом ИК спектроскопии. Новый подход / С.Д. Хижняк, М.Н. Маланин, К.-Ж. Eichhorn, П.М. Пахомов // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2008. Т. 50. С. 1116–1123.

9. Патент РФ №2310188 от 05.10.2005. Маланин М.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопический способ определения пористости материалов. Патент России № 2310188.

10. Патент №2301986 от 05.10.2005 Маланин М.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. ИК-спектроскопический способ определения размера пор микропористого материала. Патент России № 2301986.

11. Патент РФ №2393458 от 27.08.2008 Маланин М.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Способ определения среднего размера агрегатов частиц наполнителя, их концентрации и распределения в объеме полимерной матрицы. Патент России № 2393458.

### References:

1. Khvostov S.A. Tekhnologiya polucheniya nanostrukturirovannykh kompozitsionnykh materialov / S.A. Khvostov, A.V. Rogalev, E.S. Anan'eva, V.B. Markin // Polzunovskii vestnik. 2007. №3. S. 162–166.

2. Ahmed S., Jones R.F. The effect of particulate agglomeration and the residual stress state on the modulus of filled resin. Part I. Modulus of untreated graded sandfilled composite// Composites. 1998. V. 19. №4. P. 277–282.

3. Pakhomov P.M. Izuchenie poristosti polimerov metodom IK spektroskopii / P.M. Pakhomov, E.V. Kruglova, S.D. Khizhnyak // Vysokomolek. soed. Ser. B. 2000. T.42. S. 1081.

4. Pakhomov P.M. Trekovye membrany iz polietilentereftalata / P.M. Pakhomov, M.N. Malanin, E.V. Kruglova, S.D. Khizhnyak // Vysokomolek. soed. Ser. B. 2001. T. 43. S. 764–768.

5. Pakhomov P.M. Opredelenie poristosti polimernykh plenok metodom IK spektroskopii / P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, M.N. Malanin, Yu.N. Mikhailova // Zavodskaya laboratoriya: Diagnostika materialov. 2002. T. 68. S. 31–33.

6. Pakhomov P.M. IK spektroskopicheskii metod opredeleniya poristosti polimerov / P.M. Pakhomov, M.N. Malanin, S.D. Khizhnyak // Vysokomolek. soed. Ser. B. 2005. T. 47. S. 1066–1072.

7. Malanin M.N. Formirovanie poristoi struktury v plenках kserogelei na osnove sverkhvysokomolekulyarnogo polietilena i mnogoslownykh uglerodnykh trubok / M.N. Malanin, E. Moeller, P.M. Pakhomov. // Zhurn. prikl. khimii. 2007. T. 80. S. 983–987.

8. Khizhnyak S.D. Izuchenie polimernykh smesei i kompozitov metodom IK spektroskopii. Novyi podkhod / S.D. Khizhnyak, M.N. Malanin, K.-J. Eichhorn, P.M. Pakhomov // Vysokomolek. soed. Ser. A. 2008. T. 50. S. 1116–1123.

9. Patent RF №2310188 от 05.10.2005. Malanin M.N., Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D. Spektroskopicheskii sposob opredeleniya poristosti materialov. Patent Rossii № 2310188.

10. Patent №2301986 от 05.10.2005 Malanin M.N., Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D. ИК-спектроскопический способ определения размера пор микропористого материала. Patent Rossii № 2301986.

11. Patent RF №2393458 от 27.08.2008 Malanin M.N., Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D. Sposob opredeleniya srednego razmera agregatov chastits napolnitelya, ikh kontsentratsii i raspredeleniya v ob"eme polimernoї matritsy. Patent Rossii № 2393458.

УДК 541.64:593.199

### Применение методов оптической спектроскопии для исследования морфологии полимерных композитов

<sup>1</sup>Вера Евгеньевна Ситникова

<sup>2</sup>Светлана Дмитриевна Хижняк

<sup>3</sup>Павел Михайлович Пахомов

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, Россия  
170002, Тверская область, г. Тверь, Садовый пер, 35  
аспирант



E-mail: kresenka@gmail.com

<sup>2</sup> Тверской государственный университет, Россия  
170002, Тверская область, г. Тверь, Садовый пер, 35  
Кандидат химических наук

E-mail: sveta\_khizhnyak@mail.ru

<sup>3</sup> Тверской государственный университет, Россия  
170002, Тверская область, г. Тверь, Садовый пер, 35  
Доктор химических наук, профессор

E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

**Аннотация.** Для оценки концентрации и размера рассеивающих частиц в полимерной матрице, был разработан спектроскопический подход. Суть этого метода заключается в анализе коэффициента ослабления интенсивности излучения в оптическом диапазоне, как за счет поглощения света из полимерного материала матрицы, так и в связи с рассеянием света на частицах наполнителя. Полимерные пленки с различными рассеивающими частицами исследованы с помощью УФ-, ИК- и КР-спектроскопии. Было обнаружено, что во всех случаях эффект упругого дифракционного рассеяния тем больше, чем выше концентрация рассеивающих частиц в матрице. Сопоставление размеров рассеивающих частиц показал, что хорошо согласуется с данными, полученными оптической и электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** спектроскопический метод; упругое дифракционное рассеяние; полимерные пленки; рассеивающие частицы; частицы наполнителя.