

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»**

На правах рукописи

Ситникова Вера Евгеньевна

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ
ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор хим. наук,
профессор Пахомов
Павел Михайлович

Тверь – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Дисперсные системы	10
1.2. Основные характеристики мутных сред.....	13
1.3. Методы получения пористых материалов и полимерных композигов.....	21
1.3.1. Получение полимерных пористых материалов.....	21
1.3.2. Получение полимерных композигов.....	28
1.3.3. Влияние размеров и формы частиц наполнителя и пор на свойства полимерных материалов.....	31
1.4. Методы оценки размеров рассеивающих частиц.....	34
1.4.1 Пористые вещества.....	34
1.4.2. Полимерные композиты.....	36
1.5. Явление светорассеяния.....	44
1.6. Методы рассеяния для расчета размеров рассеивающих частиц.....	50
1.6.1. Метод спектральной прозрачности (МСП).....	50
1.6.2. Метод полной индикатрисы рассеяния.....	53
1.6.3. Метод малых углов	54
1.7. Постановка задачи исследования.....	54
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	56
2.1. Объекты исследования.....	56
2.1.1. Водные суспензии порошков.....	56
2.1.2. Пористые пленки ПЭ, ПП, ПС.....	58
2.1.3. Трековые мембраны.....	59
2.1.4. Полимерные композиты	60
2.1.5. Термотропный жидкокристаллический полимер.....	62

2.2. Методы исследования полимерных дисперсных систем.....	63
2.2.1. Методы оптической и электронной микроскопии.....	63
2.2.2. Метод динамического рассеяния света.....	63
2.2.3. Методы оптической спектроскопии.....	66
2.2.4. Методика обработки спектров.....	69
ГЛАВА 3. ПРОЯВЛЕНИЕ РАССЕЯНИЯ В СПЕКТРАХ	
ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	73
3.1. Эффекты рассеяния в пористых полимерных материалах.....	73
3.2. Эффекты рассеяния в наполненных полимерных материалах.....	76
3.3. Эффекты рассеяния в водных суспензиях.....	80
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ	
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	82
4.1. Определение размеров частиц в водных суспензиях.....	82
4.2. Определение среднего диаметра пор и распределения их по размерам в пористых полимерных материалах.....	85
4.3. Определение среднего размера частиц наполнителя внутри полимерной матрицы.....	93
4.4. Исследование морфологии пленки термотропного полимера.....	100
4.5. Анизометрия рассеивающих частиц.....	103
4.6. Определение средней степени ориентации рассеивающих анизометричных частиц.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	116
ВЫВОДЫ.....	117
БЛАГОДАРНОСТЬ.....	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПП – полипропилен;

ПЭ – полиэтилен;

ПЭТФ – полиэтилентерефталат;

ПС – полистирол;

ПВС – поливиниловый спирт;

УНВ – углеродные нановолокна;

УНТ – углеродные нанотрубки;

Ммт – монтмориллонит;

5СВ – 4-циано-4'-пентилбифенил;

ИК – инфракрасный;

УФ – ультрафиолетовый;

ДСР – динамическое светорассеяние;

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

КМ – композиционный материал;

ЖК – жидкокристаллический.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время растет производство различных полимерных материалов: композиты, смеси, мембраны, сорбенты и др. Для придания полимерному изделию необходимых свойств (механических, термических, электрических, сорбционных и др.) в него вводят частицы органических и неорганических наполнителей. При этом важно, чтобы наполнитель равномерно или особым образом распределялся по объему полимерной матрицы и не агрегировал в частицы больших размеров. В свою очередь, пористые полимерные материалы также широко используются на практике в качестве мембран, сорбентов, носителей катализаторов и др. От наличия пор, их строения и распределения по объему существенно зависят механические, сорбционные, диффузионные и другие свойства полимерного образца. Поэтому разработка нового экспериментального метода, позволяющего характеризовать строение полимерных композиционных и пористых материалов (особенно в объеме образца), является чрезвычайно актуальной задачей.

Для характеристики частиц наполнителя или пор в полимерном материале существует множество инструментальных методов, но каждый из них имеет определенные недостатки. Главным недостатком, например, микроскопических методов является сложность анализа частиц наполнителя или пор в объеме образца. Осуществляя же скол с образца для получения микрофотографии, мы неизбежно его деформируем и разрушаем. Лишенным данного недостатка является предлагаемый нами спектроскопический метод (подход), основанный на использовании оптического (ИК, видимая и УФ области) диапазона длин волн для характеристики дисперсных частиц (поры, частицы наполнителя) внутри полимерной матрицы. Известно, что при прохождении излучения через образец ослабление его интенсивности происходит за счет поглощения и рассеяния света. В отличие от других существующих методов анализа рассеивающих («мутных») сред

(электронная микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние и др.) спектроскопический способ отличается доступностью, простотой, эффективностью, является неразрушающим и открывает дополнительные возможности в анализе рассеивающих частиц.

В связи с этим, **целью настоящей работы** являлась разработка спектроскопического метода для характеристики структуры широкого круга полимерных дисперсных систем.

Для достижения поставленной цели сформулированы **основные задачи работы**:

- исследование влияния концентрации и размера дисперсных частиц (поры и частицы наполнителя) на рассеяние во всем оптическом диапазоне (УФ, ближняя, средняя и дальняя ИК области) длин волн спектра;
- установление границ использования развиваемого спектроскопического метода для определения размеров рассеивающих частиц;
- разработка в рамках спектроскопического подхода методики для определения анизотропии и ориентации анизотропных рассеивающих частиц внутри полимерной матрицы;
- апробация метода на различных пористых полимерных материалах, композитах и водных суспензиях.

Объектами исследования в работе являлись водные суспензии порошков, часто применяющихся в качестве наполнителей для полимерных композитов; пористые полимерные пленки на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), полученные методом ориентационного вытягивания; трековые мембраны на основе ПП, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК). Перфорированные пленки на основе ПП с плоскопараллельными цилиндрическими сквозными порами получали путем прокалывания монолитной пленки острой металлической иглой. Также в работе были исследованы полимерные композиты на основе поливинилового

спирта (ПВС), ПЭТФ, ПП и полистирола (ПС). В качестве наполнителей использовали частицы различной геометрической формы (сфера, волокно, плоская чешуйка): оксид титана (TiO_2), карбонат кальция (CaCO_3), тальк, монтмориллонит, углеродные нановолокна (УНВ), многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), жидкий кристалл 5СВ.

Научная новизна состоит

- в разработке нового неразрушающего спектроскопического экспресс-метода для характеристики структуры полимерных дисперсных систем (размер пор и частиц наполнителя, их распределение по размерам, анизометрия и ориентация анизометричных пор и частиц наполнителя внутри полимерной матрицы) в широком диапазоне длин волн (от 300 нм до 100 мкм);

- в том, что новый метод открывает дополнительные возможности характеристики строения дисперсных частиц внутри полимерной матрицы, наряду с методом динамического рассеяния света (в случае водных суспензий), а также микроскопией и малоугловым рентгеновским рассеянием (в случае полимерных композитов и пористых материалов).

Практическая значимость. Разработанный спектроскопический метод для определения среднего размера, распределения по размерам, анизометрии и ориентации дисперсных частиц внутри полимерной матрицы может быть использован для контроля качества полимерных дисперсных систем (пористых материалов, полимерных композитов, полимерных смесей, а также водных суспензий) в ходе их получения и эксплуатации, а также для решения конкретных научно-исследовательских задач.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

- Разработанный спектроскопический метод для определения среднего размера, распределения по размерам, анизометрии и ориентации дисперсных частиц внутри полимерной матрицы;
- Установленные зависимости сорбционных и механических свойств пористого материала от его структуры, а также механических и

электрических свойств полимерных композитов на основе ПП наполненных углеродными нановолокнами (УНВ) от ориентации УНВ внутри полимерной матрицы.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на **18 конференциях:** XVI-XXII Каргинских чтениях (г. Тверь 2010-2015), G-RISC International student conference “Science and Progress” DAAD (С.-Петербург 2011, 2012, 2013), VIII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (С.-Петербург, 2012 г.), IV научная конференция (с международным участием) АХО-4: “Достижения и проблемы” (Ереван, 2014), IV международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2014), German-Russian Conference on Fundamentals and Applications of Nanoscience (Germany, Berlin, 2012), международная научно-практическая конференция «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» (Ташкент, 2011), Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2014» (Москва, МГУ, 2014), IV Всероссийская конференция с международным участием «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Истра, 2012), 8 Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2012), 2 Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-2013 (Новосибирск, 2013), Всероссийская научная конференция по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых «Адсорбция-2013» (Тверь, 2013), 6, 7, 8 Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии «Менделеев-2012, 2013, 2014» (Санкт-Петербург, 2012, 2013, 2014), IX International conference of young scientists on chemistry «MENDELEEV 2015» (Saint Petersburg, 2015)), **2 симпозиумах:** 8th Intern. Symposium “Molecular order and mobility in polymer systems” (St. Petersburg, 2014), 19th European

Symposium on Polymer Spectroscopy “ESOPS 19” (Czech Republic, Prague, 2013) и на **1 съезде**: 24 Съезд по спектроскопии (Москва-Троицк, 2010).

Публикации. Результаты исследования отражены в **34** публикациях (из них **6** статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК), **2** заявках на патент и **1** учебном пособии.

Личный вклад. Автором лично выполнены все эксперименты по исследованию образцов полимерных дисперсных систем, приведенные в диссертации. В постановке задачи, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций автор принимал непосредственное участие вместе с научным руководителем Пахомовым П.М. и Хижняк С.Д. – заведующей лабораторией спектроскопии ТвГУ. Микрофотографии трековых мембран, полимерных пористых пленок, приведенные в диссертации, получены совместно с Ивановой А.И. – ассистентом кафедры прикладной физики ТвГУ.

Достоверность результатов работы основана на комплексном использовании современных экспериментальных методов исследования ЦКП ТвГУ «Лаборатория спектроскопии» (ФГБОУ ВО «ТвГУ») и программного обеспечения при изучении и анализе полученных результатов, получении результатов, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям, а также практическом внедрении результатов исследования в учебный процесс.

Структура и объем диссертации: диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 193 наименования. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков и 14 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Дисперсные системы

Приведем сначала определение дисперсной системы и дадим их классификацию. Дисперсные системы – это системы, состоящие из двух или более фаз. При этом одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределены частицы дисперсной фазы [1].

Дисперсная система – это гетерогенная система, у которых одна из фаз сильно раздроблена (диспергирована) и представлена объектами, имеющими очень малые размеры в одном, двух или трех измерениях [2].

Обычно дисперсные системы – это коллоидные растворы, золи. К дисперсным системам относят также случай твёрдой дисперсной среды, в которой находится дисперсная фаза (рис. 1.1).

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсионной среды и дисперсной фазы. Сочетания трех видов агрегатного состояния позволяют выделить девять видов дисперсных систем [3].

В свою очередь эти системы классифицируются по степени дисперсности. Системы с одинаковыми по размерам частицами дисперсной фазы называются монодисперсными, а с неодинаковыми по размеру частицами — полидисперсными. Как правило, окружающие нас реальные системы полидисперсны.

Дисперсные системы могут быть свободнодисперсными и связнодисперсными (рис. 1.2) в зависимости от отсутствия или наличия взаимодействия между частицами дисперсной фазы. К свободнодисперсным системам относятся аэрозоли, лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии. Они текучи. В этих системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, участвуют в беспорядочном тепловом движении, свободно перемещаются под действием силы тяжести. Связнодисперсные системы – твердообразны они возникают при контакте частиц дисперсной фазы, приводящем к образованию структуры в виде каркаса или сетки. Такая структура

ограничивает текучесть дисперсной системы и придает ей способность сохранять форму. Подобные структурированные коллоидные системы называют гелями.



Рис. 1.1. Общая характеристика дисперсных систем [4]

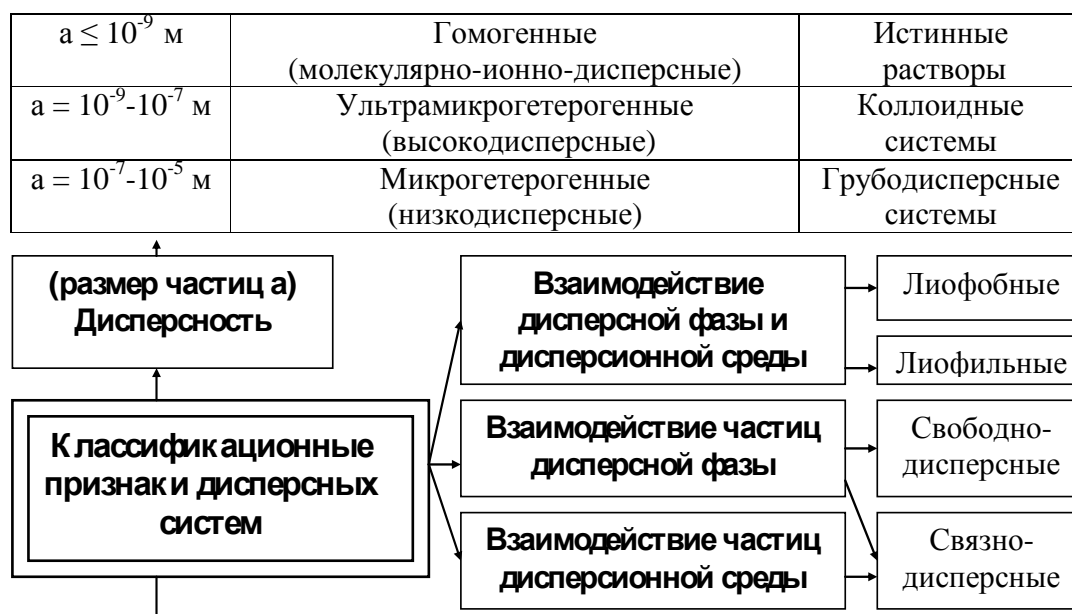


Рис. 1.2. Классификация дисперсных систем [4]

Связнодисперсные системы (пористые тела) по классификации М.М. Дубинина [5] подразделяют в соответствии с табл. 1.1.

Таблица 1.1. Классификация связнодисперсных систем [5]

Название	Размер частиц, нм
Микропористые	менее 2
Мезопористые	2-200
Макропористые	более 200

В соответствии с приведенными выше определениями, полимерные композиционные материалы – это дисперсные системы, так как они полученные из двух или более компонентов и состоят из двух или более фаз. Один компонент (матрица) образует непрерывную фазу, другой является наполнителем.

Композиционные материалы являются гетерогенными системами и могут быть разделены на три основных класса:

1. Матричные системы, состоящие из непрерывной фазы (матрицы) и дисперсной фазы (дискретных частиц).
2. Композиции с волокнистыми наполнителями.

3. Композиции, имеющие взаимопроникающую структуру двух или более непрерывных фаз.

Таким образом, в данной работе мы будем исследовать полимерные дисперсные системы – пористые полимерные материалы и полимерные композиционные материалы.

1.2. Основные характеристики мутных сред

Основные характеристики и свойства дисперсных систем показаны на рис. 1.3. Характерным свойством дисперсной системы является наличие большой межфазной поверхности, поэтому свойства поверхности для нее являются определяющими.



Рис. 1.3. Характеристика оптических свойств дисперсных систем [4]

Основными характеристиками дисперсных систем, которые будут изучены в данной работе, являются размер рассеивающих частиц, их распределение по размерам, концентрация, анизометрия геометрической формы и ориентация (для образцов полимерных композитов и пористых полимерных материалов).

Дисперсность D является основной характеристикой дисперсной системы и мерой раздробленности вещества. Количественно дисперсность определяют как величину, обратную характерному размеру частицы:

$$D = 1/a, \quad (1.1)$$

где a – характерный размер (диаметр или длина ребра и т.п.), m^{-1} .

С другой стороны, для характеристики раздробленности, особенно пористых тел, служит величина удельной поверхности $S_{уд}$ – суммарная поверхность частиц или пористого тела, масса которых 1 кг (или 1 г) или общий объём которых $1 m^3$ (или $1 cm^3$).

По величине дисперсности все системы подразделяют на:

- Грубодисперсные с радиусом частиц 10^{-3} – 10^{-6} м (> 1 мкм);
- Коллоидно-дисперсные (коллоидные) с размером частиц 10^{-6} – 10^{-9} м (1 мкм – 1 нм);
- Молекулярные и ионные (истинные) растворы с размером частиц менее 1 нм.

Помимо размера частиц большое значение для свойств дисперсных систем имеет геометрическая форма частиц. Она может быть очень разнообразной в зависимости от условий дробления вещества. Отметим, что система приобретает свойства дисперсности, если хотя бы одно из трех измерений (характерный размер) находится в области высокой дисперсности. Так, если единичный объём ($1 cm^3$) исходного макротела раздробить на кубики с длиной ребра $l < 10^{-8}$ м, вытянуть в нити с сечением $d < 10^{-8}$ м или расплющить в пластинку (плёнку) с толщиной $< 10^{-8}$ м, то полученные системы будут дисперсионными, поскольку величины $S_{уд}$ и поверхностной энергии становятся для них весьма значительными. Т.е. доля «особенных» поверхностных молекул становится соизмеримой с долей объёмных молекул.

Линейный размер частицы (объекта) показывает дисперсность материала, а количество характеристических размеров для наноматериала показывает его размерность: одномерные (размерность обозначается 1D), двумерные (2D) и трехмерные (3D) (рис. 1.4). Для определения размерности

определяющим является размер по той оси, где он минимальный. Также бывают нульмерные объекты – точки, не имеющие размера, симметрия D0 (кватновые точки, флуоресцентные точки).

Размер частиц в теоретических рассматриваниях характеризуют радиусом, в то время как в практических приложениях предпочтение отдают диаметру.

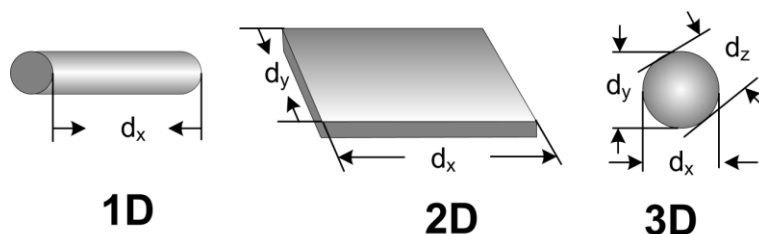


Рис.1.4. Размерная характеристика материала: *1D* – нанотрубки, нановолокна, нанонити; *2D* – нанопленки (нанопокртия); *3D* – нанопорошки (наночастицы) [6].

Для упрощения анализа процессов, происходящих в неоднородных средах, удобно все частицы считать сферическими. Однако, за исключением капель и газовых пузырьков малых размеров, которые всегда можно рассматривать как сферические, твердые частицы могут иметь самый различный вид. Их можно разделить на три основных класса.

1. Изометрические частицы – частицы, для которых в первом приближении все три размера совпадают. Большинство научных представлений о поведении неоднородных сред относятся к изометрическим частицам.

2. Пластинки – частицы, имеющие два длинных и один короткий размер.

3. Волокна – частицы, протяженные в одном направлении.

Однако сведения о поведении пластинок или волокон при обтекании их потоком сплошной среды крайне скудны. Поэтому при описании их свойств обычно стремятся к использованию значений, получаемых при изучении изометрических частиц.

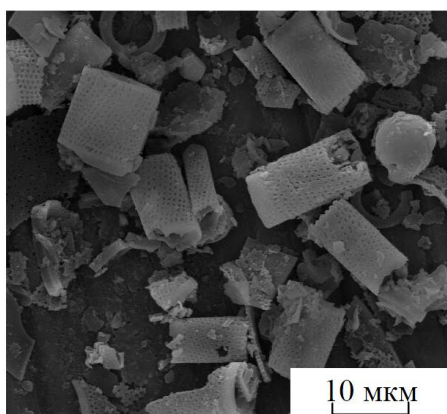


Рис. 1.5. Микрофотография диатомита [7]

этого, многие наполнители имеют настолько сложную форму частиц, что ее невозможно классифицировать.

Классической иллюстрацией необычной формы частиц могут служить микрофотографии диатомита (рис. 1.5). Скелетный остаток диатомита пронизан отверстиями субмикронных размеров и имеет тарельчатый профиль или форму тороида, которые невозможно описать любой простой классификацией. После помола диатомита получаемые частицы имеют еще более разнообразные формы.

Для частиц неправильной формы вводят так называемые эквивалентные диаметры. Двумя характеристиками размеров частицы служат диаметр Ферета и диаметр Мартина (рис. 1.6). Диаметр Ферета – это максимальное расстояние между краями частицы, а диаметр Мартина – длина линии, которая делит частицу на две равные по площади части. Эти измерения для всех частиц выполняются параллельно некоторой линии и поэтому существенно зависят от относительного положения частицы, однако они справедливы, если усреднены для большого числа частиц и сделаны идентично.

Проблема измерений упрощается, если использовать диаметр проектируемой поверхности. Его определяют как диаметр круга с площадью, равновеликой площади проекции частицы. Как показывает практика, диаметр Ферета превышает диаметр проектируемой поверхности, который в свою очередь больше диаметра Мартина.

Форма частиц большинства наполнителей различается чрезвычайно сильно. Наполнители могут иметь сферические (стеклосферы), кубические (кальцит), призматические (полевой шпат, оксид бария), пластинчатые, чешуйчатые (каолин, слюда, тальк, графит) или игольчатые (силикат кальция, древесная мука) частицы. Кроме

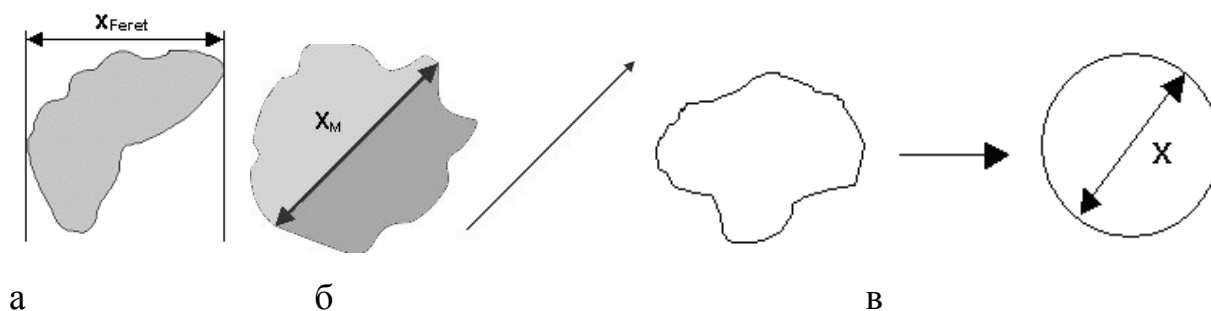


Рис. 1.6. Диаметр Фарета (а), диаметр Мартина (б), диаметр проектируемой поверхности (в) [8]

Как правило, многофазные среды являются полидисперсными, и в тех случаях, когда один размер неудовлетворительно характеризует какую-либо дисперсную фазу, используют информацию о распределении частиц по размерам.

Распределение по размерам (пор, частиц) – зависимость количества (объема, массы) частиц или пор от их размеров в исследуемом материале и кривая (гистограмма), описывающая эту зависимость.

Распределение по размерам отражает дисперсность системы. В случае, когда кривая распределения имеет вид острого пика с узким основанием, т. е. частицы или поры имеют почти одинаковый размер, говорят о монодисперсной системе. Полидисперсные системы характеризуются кривыми распределения, имеющими широкие пики с отсутствием четко выраженных максимумов. При наличии двух и более отчетливо выраженных пиков распределение считается бимодальным и полимодальным соответственно.

Кривая распределения частиц по размерам показывает, какого размера и сколько частиц содержится в полидисперсном образце. В этом случае говорят о количественном распределении частиц. В другом случае, говоря о весовом или объемном распределении, можно кривую распределения построить по значениям массы, показывая какого размера и сколько % от общей массы (объема) составляют частицы.

Экспериментальные или статистические исследования дисперсного состава частиц сопровождаются построением функции $f(d)$ в виде

гистограммы и завершаются графической (рис. 1.7) или математической аппроксимацией. Правильность аппроксимации контролируется равенством

$$\sum_{i=1}^k f_i \Delta \delta_i = \int_0^{\infty} f(d) d\delta = 1, \quad (1.2)$$

где k — принятое в исследованиях число фракций.

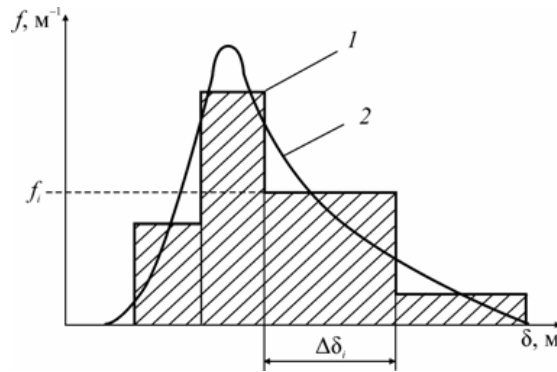


Рис. 1.7. Функция плотности распределения массы (числа) частиц по размерам [9]

Гистограмма строится исходя из зависимости $f(\delta) = \frac{dD}{d\delta} = \left| \frac{dD}{d\delta} \right|$:

$$f_N = \frac{\Delta N}{N \Delta \delta} \text{ или } f_M = \frac{\Delta M}{M \Delta \delta}, \quad (1.3)$$

где D_N , D_M — число или масса частиц в интервале размеров $\Delta \delta$ соответственно; N , M — число или масса всех частиц, участвующих в дисперсионном анализе, соответственно.

В инженерных расчетах часто используют среднее значение произвольной (участвующей в описании какого-либо технологического процесса) функции от размера частицы. Чаще всего это средний размер частицы $\langle \delta \rangle$ либо среднее значение диаметра в квадрате $\langle \delta^2 \rangle$ или в кубе $\langle \delta^3 \rangle$. Через последние величины определяют *среднеквадратичный* $\sqrt{\langle \delta^2 \rangle}$ или *среднекубический* $\sqrt[3]{\langle \delta^3 \rangle}$ размеры.

Если за j принять некоторую функцию от диаметра частицы, то средняя величина этой функции $\langle \varphi \rangle$, определяемая как математическое ожидание функции $j(D)$ в некотором интервале от D_k до D_l в вероятностной и статистической трактовках, будет:

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{D_l - D_k} \int_{D_k}^{D_l} \varphi dD, \quad \langle \varphi \rangle = \frac{1}{D_l - D_k} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i \rangle \Delta D_i. \quad (1.4)$$

Если осреднение ведется по всем частицам, то, поскольку $D(d_{\max}) - D(0) = 1$, уравнения (4) примут вид

$$\langle \varphi \rangle = \int_0^1 \varphi dD, \quad \langle \varphi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i \rangle \Delta D_i. \quad (1.5)$$

Выражения (4) и (5) примут вид

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{D_l - D_k} \int_{\delta_1}^{\delta_2} \varphi f d\delta; \quad \langle \varphi \rangle = \frac{1}{D_l - D_k} \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i \rangle f_i \Delta \delta_i, \quad (1.6)$$

$$\langle \varphi \rangle = \int_0^{\infty} \varphi f d\delta, \quad \langle \varphi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i \rangle f_i \Delta \delta_i \quad (1.7)$$

Следует уточнить, что в уравнениях (1.4) и (1.6) n – число фракций в интервале от D_k до D_l или от d_k до d_l , а в уравнениях (1.5) и (1.7) n – общее число фракций в исследуемой среде; $\langle \varphi_i \rangle$ – среднее значение функции от размера в интервале ΔD_i или Δd_i .

Поскольку в статистической трактовке f_i принимается постоянной величиной в интервале Δd_i (рис. 1.7), то из первого уравнения (1.6) получим (1.8).

При определении среднего размера частицы в интервале фракции от d_1 до d_2 выражение (1.8) дает соотношение $\langle \varphi_i \rangle \equiv \langle \delta_i \rangle = \frac{\delta_2 + \delta_1}{2}$. Для среднего размера частицы в квадрате (используемого для определения поверхности частиц) $\langle \varphi_i \rangle \equiv \langle \delta_i^2 \rangle = \frac{\delta_2^3 - \delta_1^3}{3(\delta_2 - \delta_1)}$, а для среднего размера частицы в кубе (используемого для определения объема частицы) $\langle \varphi_i \rangle \equiv \langle \delta_i^3 \rangle = \frac{\delta_2^4 - \delta_1^4}{4(\delta_2 - \delta_1)}$.

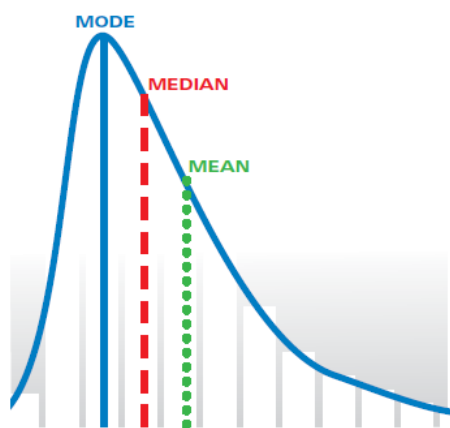


Рис. 1.8. Пример несимметричного распределения (распределение Максвелла). Средняя, медиана и мода имеют различные значения.

В общем случае распределение по размерам частиц подчиняется распределению Максвелла (рис. 1.8):

$$f(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} A \exp\left(-\frac{A^2 \delta^2}{2}\right), \quad (1.9)$$

где A – некоторый характеристический параметр уравнения, $f(\delta)$ статистический вес аргумента δ . Для того чтобы найти наиболее вероятное значение δ (обладающее наибольшим статистическим весом) нужно

определить положение максимума функции $f(\delta)$. Для этого производная $f'(\delta)$ приравнивается к нулю. Соответственно: $f'(\delta_{mode}) = 0$, $\delta_{mode} = \frac{\sqrt{2}}{A}$

Средний $\langle \delta \rangle$ и среднеквадратичный $\langle \delta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ размеры рассчитываются соответствующим образом:

$$\langle \delta \rangle = \int_0^{\infty} f(\delta) \delta d\delta = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{\pi}A}, \quad (1.10)$$

$$\langle \delta^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left(\int_0^{\infty} f(\delta) \delta^2 d\delta \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{A}. \quad (1.11)$$

Очевидно, что $\delta_{mode} < \langle \delta \rangle < \langle \delta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$.

Основными методами исследования распределения частиц по размерам являются статистическая обработка данных оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, а также методы динамического светорассеяния и анализа кривых седиментации. Исследование распределения пор по размерам проводится, как правило, при помощи анализа изотерм адсорбции с использованием модельной зависимости размера мезопор от давления равновесного газа над ними (модель Барретта–Джойнера–Халенда, метод ВЖН).

Распределение частиц (пор) по размерам является результатом интерпретации экспериментальных результатов и зависит от метода и принятой модели, поэтому кривые распределения, построенные по данным различных методов определения размера частиц (пор), их объема, удельной поверхности и т.п., могут отличаться друг от друга.

1.3. Методы получения пористых материалов и полимерных композитов

1.3.1. Получение полимерных пористых материалов

Основные методы получения полимерных мембран следующие [10]:

- формование из раствора;
- формование из расплава;
- спекание порошков, волокон и волокнистых дисперсий;
- травление монолитных пленок;
- растяжение монолитных пленок.

В зависимости от назначения мембраны в ней формируют или не формируют пористую структуру.

Двумя первыми методами могут быть получены как пористые, так и непористые мембраны, причем поры в таких мембранах представляют собой «пустоты» между цепями полимерных молекул.

Формование из расплава [11]

Для получения мембран используют физические свойства расплавов – текучесть под давлением и сохранение формы без давления. Поэтому самый распространенный способ формования – экструзия расплава через фильеру.

Выдавливаемый через плоскую щель расплав полимера в виде непрерывного плоского полотна попадает на поверхность вращающегося охлаждаемого барабана, огибает его, протягивается через тянущие валки, проходит через устройство для обрезки кромок и сматывается в рулон.

Качество полупроницаемой мембраны для диффузионных процессов определяется степенью кристалличности пленки, которая регулируется

температурой нагрева расплава, скоростью охлаждения, введением в расплав зародышей кристаллитов, добавлением пластификаторов.

Пористую структуру мембран формируют добавлением в расплав порообразователей и их последующим вымыванием.

По такой технологии изготавливают микрофильтрационные мембраны.

Формование из раствора [11]

В ряде методов в ходе формования осуществляется инверсия фаз, когда полимер контролируемым способом переводится из жидкого состояния в растворе в твердое состояние. Такой переход индуцируется двумя способами:

- удалением растворителя при его испарении. Для этого сформованное изделие выдерживают на воздухе (сухой способ);

- удаление растворителя при его вытеснении нерастворителем (осадителем) путем диффузии последнего из жидкости. Для этого сформованное изделие погружают в нерастворитель (мокрый способ).

Получение пористых мембран из порошков полимеров [11]

Метод заключается в формовании из сыпучего материала пленки с последующим спеканием частиц. Требуемая температура зависит от используемого материала. Пористость мембран обусловлена зазорами между соединенными частицами, а размер пор – размерами частиц.

Часто в порошок полимера добавляют твердые или жидкие органические и минеральные компоненты, которые облегчают связывание частиц при спекании и повышают общую пористость.

При повышении температуры, не доходя до температуры стеклования или плавления, взаимодействие между частицами носит вначале поверхностный характер (типа адсорбционного), т.е. без взаимопроникновения молекул или их сегментов в соседние частицы. Зону контакта можно рассматривать как дефектную структуру по сравнению со структурой полимера в объеме частиц. Чем выше температура и чем дольше контакт частиц, тем больше прочность соединения частиц.

В зоне контакта возникают как межмолекулярные связи, так и химическое взаимодействие. Для увеличения зоны контакта полезно порошок сжать.

Очень важна форма контактирующих частиц. Наилучшей формой частицы является сфера с точки зрения и контакта, и пористости, и распределения пор по размерам. Поэтому иногда форму частиц нормализуют, например, в потоке горячего газа в состоянии псевдокипения при температурах выше температуры плавления.

Низкомолекулярные добавки (пластификаторы и растворители) влияют на реологические свойства порошковых композиций (система приобретает пластичность, ее можно формовать с помощью экструзии и вальцевания или каландрирования, а также после формования растягивать).

Кроме того, эти добавки переводят полимер в высокоэластичное состояние, а в поверхностных слоях – даже в вязкотекучее, что облегчает связывание частиц. Для повышения прочности мембраны в исходную смесь могут вводиться инертные наполнители, которые иногда вымываются после термообработки для повышения пористости.

С помощью этого метода получают мембраны из широкого круга материалов (ПП, ПВХ, ПЭТФ [12]). Метод позволяет получать поры размером от 0,1 до 10 мкм, причем нижний предел определяется минимальным размером используемых частиц.

Получение трековых мембран

Получение трековых мембран (ТМ) включает две основные стадии – облучение полимерной пленки ускоренными заряженными частицами и последующую физико-химическую обработку [10].

Метод был реализован на практике в 70-е годы, когда фирма Nucleopore Co. освоила выпуск трековых мембран из поликарбонатной пленки, радиационное облучение которой проводилась осколками деления ядер урана.

В 1974 году в ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) были начаты исследования по использованию ускорителя тяжелых ионов для производства ТМ, что явилось качественно новым этапом в данной области. Мембраны получают на основе полимерных пленок, облученных ионами Ar, Xe, Kr и др. Данная методика имеет ряд преимуществ по сравнению с "реакторной" технологией, а именно:

1. Бомбардирующие частицы имеют одинаковую атомную массу и энергию и, следовательно, производят в полимере разрушения одинаковой интенсивности, что позволяет производить на их основе ТМ с порами высокой однородности размеров [13–15];

2. Энергия ускоренных на циклотроне тяжелых ионов достигает 5-10 МэВ/а.е.м. и, следовательно, они имеют пробег в веществе существенно больший, чем осколки деления, что позволяет обрабатывать значительно более толстые пленки;

3. Благодаря высокой интенсивности пучков ($\sim 10^{13}$ ионов/с) современных ускорителей тяжелых ионов производительность процесса радиационного облучения существенно увеличивается;

4. Ядра ускоренных ионов стабильны и, в отличие от осколков деления, не приводят к радиоактивному загрязнению облучаемого материала, что допускает их использование в контакте с различными биологическими средами.

На первой стадии в пленке формируется система треков – искусственных каналов, пронизывающих пленку насквозь. В момент прохождения иона через полимер в сердцевине трека диаметром в несколько межатомных расстояний все атомы оказываются ионизированными.

Вторая стадия получения ТМ заключается в химическом травлении треков [16–18]. Разработанная к настоящему времени теория процесса травления базируется на разности скоростей травления вещества внутри трека (V_t) и необлученного материала пленки (V_m) [19]. Трек представляет собой узкую область в материале с измененной химической и физической

структурой (рис. 1.9). Величина $n = V_t/V_m$, определяющая геометрию и минимальный размер трека, называется избирательностью или чувствительностью, травления. Многочисленными экспериментальными данными показано, что V_t (скорость движения кончика конуса травления трека, м/с) зависит как от параметров используемой для облучения частицы (заряд, энергия), так и от условий пострadiационной обработки и травления полимерной пленки.

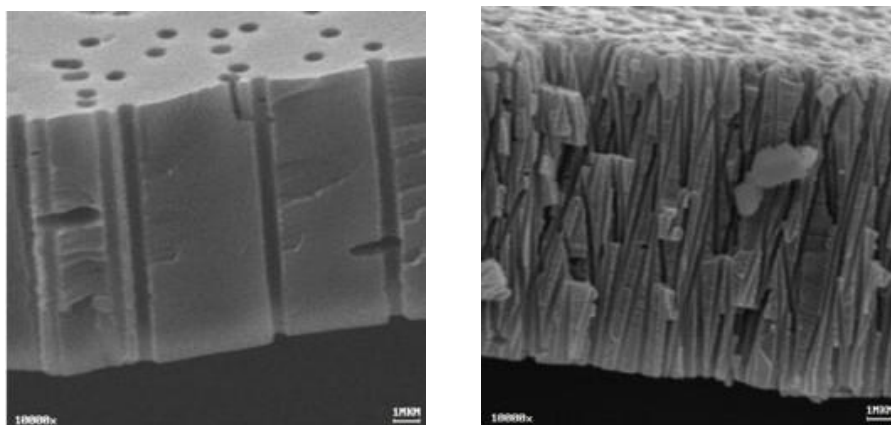


Рис.1.9. Поперечный разрез трековых мембран из ПЭТФ. На левой фотографии видны цилиндрические параллельные поры с диаметром 0.8 мкм. На правой фотографии – пересекающиеся поры с диаметром 0.3 мкм. Толщина мембран 10 и 12 мкм, соответственно [20].

Пористость мембраны определяется продолжительностью облучения, а диаметр пор – продолжительностью травления [21].

На качество полученных мембран влияют природа полимера, тип облучающих частиц, энергия частиц и интенсивность пучка, вид и продолжительность дополнительной обработки, природа агентов окисления и травления, температура и продолжительность процессов окисления и травления.

Обычно для получения мембран используют пленки из полиэфиров, например, поликарбоната или полиэтилентерефталата (ПЭТФ), из производных целлюлозы, фторопласта, различных сополимеров.

Ориентационная вытяжка [19]

Этим методом экструдированная пленка из аморфно-кристаллического полимерного материала, вытягивается по направлению, перпендикулярному

направлению экструзии (Келгард-процесс). [22,23] В процессе экструзии кристаллические области оказываются ориентированными параллельно направлению экструзии. При приложении механического напряжения образуются трещины, и получается пористая структура с размером пор 0,1 – 3,0 мкм.

Более подробно процесс формирования пористых пленок методом ориентационной вытяжки изучен Г.К. Ельяшевич [24–27]. Весь процесс может быть разбит на 4 стадии:

1. Экструзия расплава полимера (при высокой скорости течения и отверждения приводит к образованию высокоориентированной кристаллической структуры).
2. Стадия отжига – формирование жесткоэластичных полимерных пленок.
3. Одноосное растяжение образцов – формирование пористой структуры. Размер и число пор зависит от свойств жесткоэластического образца и условий превращения его в пористую систему.
4. Термофиксация образовавшейся пористой структуры.

Для этой методики могут быть использованы только аморфно-кристаллические полимерные материалы. Аналогичный процесс реализован для пленок из политетрафторэтилена [28,29] и полиэтилентерефталата [30]. Пористость этих мембран выше, чем мембран, полученных с помощью спекания, и достигает 90%.

Самосборка индуцированная испарением

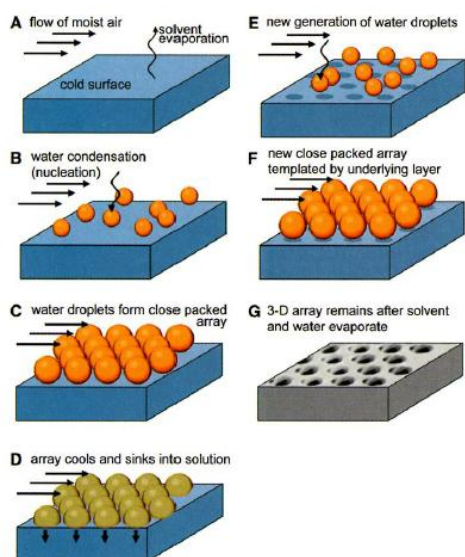
В последнее время большое внимание уделяют недавним теоретическим исследованиям по изготовлению фотонных структур запрещенной зоны. [31–36].

Фотонные структуры с запрещенной зоной (или фотонные кристаллы) являются структурами, в которых показатель преломления – периодическая

функция в пространстве. Полимеры широко используются для производства фотонных структур запрещенной зоной [37–40].

Обычно фотонный кристалл на основе полимера формируется как периодическая полимерная решетка, которая включает крошечные воздушные отверстия. Один из самых привлекательных способов изготовления 2D сотовых структур в полимерах – использование индуцированной испарением самоорганизации, которая приводит к появлению упорядоченных форм воздушных пузырьков, внедренных в полимерную матрицу [41–43].

Механизм самосборки, индуцированный испарением, до сих пор непонятен. Srinivasarao, Shimomura и Pitois [44] получают упорядоченные пористые структуры путем выпаривания летучих растворителей из раствора полимера в присутствии влаги с принудительным воздушным потоком. При этом вода играет ключевую роль в образовании гексагональной структуры пористого материала. Авторы отмечают также ключевую роль воздушного потока, контролируя скорость которого, можно изменять размеры пор в пористом материале (рис. 1.10).



- A- поток влажного воздуха
- B- конденсация воды (зарождение)
- C- Капли воды образуют плотно упакованные массив
- D- Массив охлаждается и опускается в раствор
- E- Новое поколение капель воды
- F- Новый плотноупакованный массив шаблонный по подстилающему слою
- G- 3-D массив остается после растворителя и воды испаряются

Рис. 1.10. Модель для формирования пористой структуры в полимерных пленках. Голубой и оранжевый цвет на рисунке обозначает соответственно низкую и высокую температуру по сравнению с комнатной температурой [44]

Авторы работ [45–47] получали подобные организованные пористые структуры иным методом. Они покрывали полипропиленовые подложки

полистиролом или поликарбонатом, растворенными в летучих органических растворителях. Пленки быстро сушили в токе горячего воздуха. Пористая структура образуется из-за выпаривания растворителя. Авторы указывают, что пористая структура зависит в основном от состава растворителя.

1.3.2. Получение полимерных композитов

Для получения композиционного материала (КМ) на основе полимера и дисперсного наполнителя надо не только равномерно распределить и хорошо диспергировать наполнитель в полимерной матрице, но и обеспечить условия образования прочной адгезионной связи между полимером и наполнителем. Образование такой связи возможно только в условиях хорошего смачивания поверхности наполнителя полимером. Для этого полимер на одной из стадий процесса приготовления КМ должен находиться либо в вязкотекучем, либо в растворенном состоянии.

Хорошая совместимость между компонентами является обязательным условием для того, чтобы сделать полимерный композит однородным независимо от способа получения [48]. Совместимость может быть повышена путем выбора соответствующих условий смешивания, например, регулируя температурный режим и скорость перемешивания, [49] или путем химической обработки наполнителя или полимера.

Композиты, могут быть получены с помощью *in situ* синтеза неорганических частиц или путем диспергирования наполнителей в полимерной матрице [50]. Правильный выбор техники синтеза композитов имеет решающее значение для получения материалов с требуемыми свойствами [51]. Синтез КМ, как правило, осуществляется по методу «снизу вверх» или «сверху вниз» [52] (рис. 1.11).

В подходе «снизу вверх» используются прекурсоры, чтобы построить и выстроить хорошо организованную структуру, начиная от нанометрового уровня. Наоборот, при подходе «сверху вниз» масса материала измельчается, используя в большинстве случаев физические методы, например, дисперсия слоистых силикатов в полимерных матрицах.

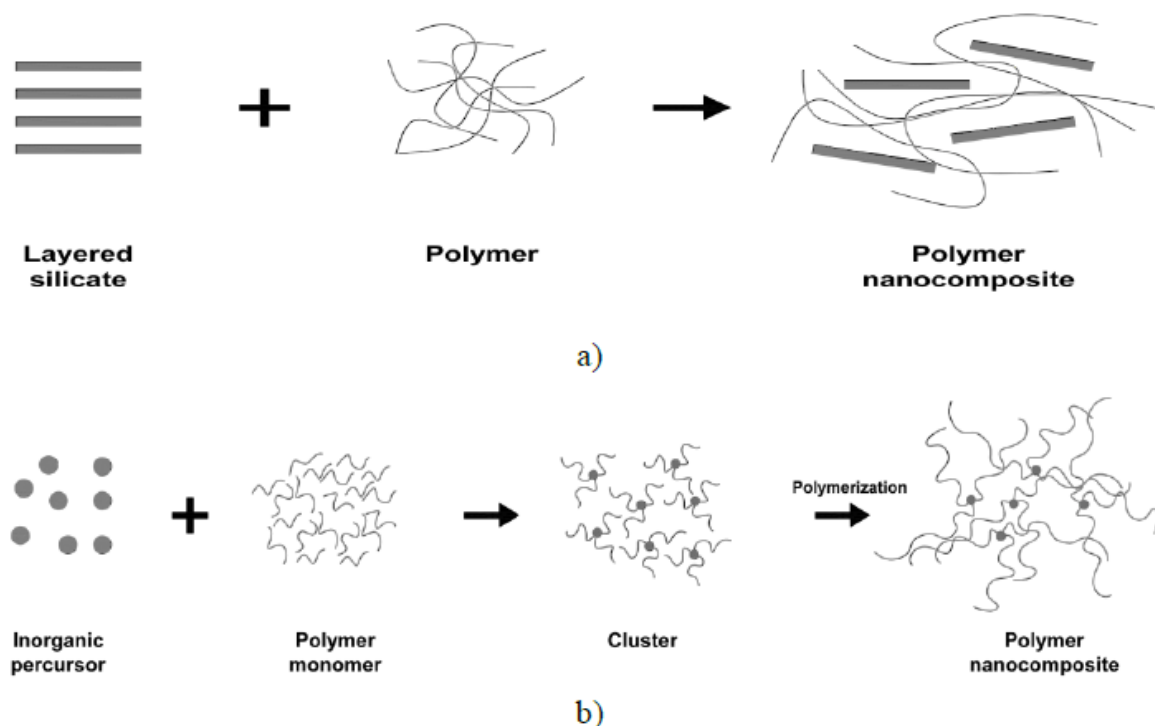


Рис.1.11. Схематическое изображение «сверху вниз» (top-down) (a) и «снизу вверх» (bottom-up) (b) подходов [52]

Включение наночастиц металлов в полимерную матрицу может быть осуществлено с помощью двух различных подходов: *ex situ* или *in situ* (рис. 1.12). В *ex situ* методе наночастицы вводят в раствор полимера или расплав. Это основано на физическом захвате металлических наночастиц или наночастиц оксидов металлов в сетку полимера, но таким образом трудно получить однородную дисперсию. Такой подход использовал Musikhin и др. [53], чтобы произвести люминесцентный композит, наполненный нанокристаллами диэлектрика. В усовершенствованных процессах поверхность наночастиц сначала покрывают функциональным материалом, а затем добавляют к органическому раствору [54].

В подходе *in situ* частицы металла или оксида металла образуются внутри полимерной фазы с использованием металлического прекурсора, который затем превращают в наночастицы. Метод *in situ* позволяет контролировать размер частиц и их морфологию [55].

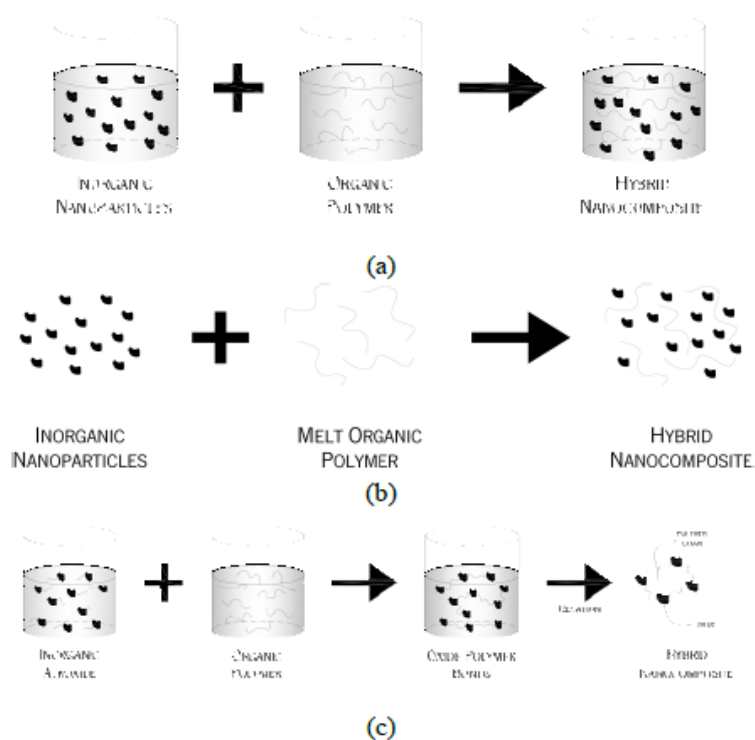


Рис. 1.12. Методы подготовки нанокompозитов. ex-situ процессы: дисперсия в растворе (a) и дисперсия в расплаве (b); in-situ процесс: золь-гель процесс (c) [52]

Для получения нанокompозитов требуются модификация традиционных способов получения композитов и разработка новых, вследствие высокой поверхностной энергии и малого размера наночастиц. Чтобы облегчить лучшую дисперсию наполнителя в матрице полимера для улучшенных свойств конечных соединений, исследуют различные маршруты, основанные на традиционных методах, упомянутых ранее. Например, полимеризация *in situ* может быть модифицирована до окислительно-восстановительной [56,57] или каталитической передачи цепи [58] или даже фотоиндуцированной полимеризации [59]. Другие включают индуцированный микроволнами синтез [60,61], синтез в одном сосуде (*one-pot synthesis*) [62-64], темплатный (матричный) синтез [65,66], электрохимический синтез [67], синтез самоорганизации [68,69], золь-гель процесс [70–74], и межматричный синтез (IMS) [75–78].

1.3.3. Влияние размеров и формы частиц наполнителя и пор на свойства полимерных материалов

В случае пористых полимерных материалов влияние размера пор вполне однозначно. Так как пористые полимерные материалы используют в основном в качестве мембран, сорбентов, носителей катализаторов, то в зависимости от размеров пор их используют для разных целей. Так транспортные свойства напрямую зависят от размера и концентрации пор в мембранах [79,80].

Роль наполнителя в композитах функционального назначения очень важна, поскольку электрические, магнитные, оптические другие свойства материала, как правило, существенным образом зависят от соответствующих характеристик наполнителя [81–84].

Наполненный дисперсными частицами полимер представляет собой двухфазную систему, состоящую из полимерной дисперсионной среды и частиц жесткой дисперсной фазы. Для таких систем действует общее правило – механические свойства любых двухфазных систем в основном определяются свойствами дисперсионной среды, а влияние дисперсной фазы менее значительно и проявляется через дисперсионную среду. Поэтому свойства многокомпонентных многофазных систем зависят от состава не линейно, а изменяются весьма сложным образом.

В ряде случаев, особенно для применения в фотонике и оптоэлектронике, важно не только диспергирование наполнителя, но и формирование заданного пространственного расположения наночастиц [85–89].

Наиболее важными для композитов на основе крупнотоннажных полимеров являются механические свойства, обеспечивающие их работоспособность в условиях эксплуатации изделий. Свойства наполненных полимеров определяются рядом факторов [90–92]:

- размером частиц наполнителя;
- формой частиц;

- ориентацией частиц и их взаимным расположением в матрице (упорядоченное или случайное расположение);
- агрегацией частиц;
- степенью наполнения;
- характеристиками полимерной матрицы (тип связующего);
- взаимодействием между наполнителем и связующим (прочность адгезионной связи, влияние наполнителя на свойства образующихся граничных слоев или кристаллизацию полимера).

Частицы наполнителя микронного размера как правило повышают жесткость, предел текучести и термостойкости композитов на основе эластомеров [93–94], однако в жестких полимерах такие наполнители обычно не являются усиливающими. Они часто существенно снижают деформируемость и ударную вязкость из-за концентрации напряжений, возникающей на их поверхности или в полимере вблизи нее. Ситуация улучшается в случае уменьшения размера частиц наполнителя. Например, для нанокompозитов на основе ПП отмечают значительное увеличение предела текучести и модуля Юнга при наполнении силикагелем [95] и увеличение прочности при наполнении карбонатом кальция [96] или монтмориллонитом (Ммт) [97]. В работе [98] отмечают, что всего 5 мас.% глины необходимо для достижения такой же прочности композитного материала на основе ПП, как при 20%-ном наполнении его тальком или 15-50%-ном – мелом.

Макроскопическая деформация наполненных высокопластичных полимеров с неидеальной адгезией обусловлена процессами фазового разделения и образования микропор [99–100]. В процессе деформирования на границе полимер–наполнитель возникают перенапряжения, способствующие появлению трещин в матрице. Наличие таких трещин и отслоений полимера от наполнителя в растянутых композитах можно различить при помощи микроскопического метода. Размер этих трещин и отслоений пропорционален размеру дисперсных частиц [101].

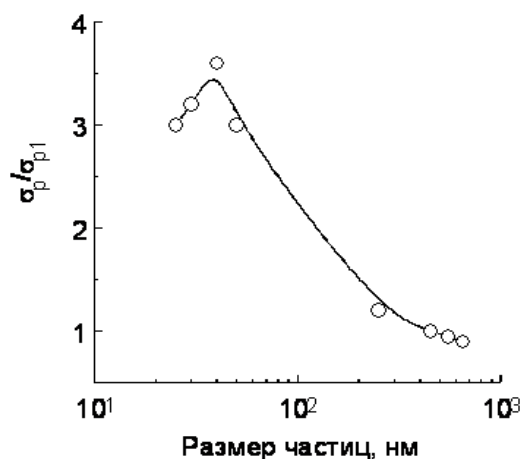


Рис. 1.12. Зависимость относительной прочности (σ_p/σ_{p1}) резины на основе бутадиенового каучука от размера частиц наполнителя. Наполнитель – латексные частицы сополимера: стирол : дивинилбензол : акрилонитрил (75:20:5) [102]

Вместе с тем, на отслоение полимера от наполнителя и образование микротрещин тратится приложенная к образцу энергия. В результате диссипации энергии в объеме композиции её прочность повышается. Поэтому введение высокодисперсного наполнителя повышает прочность полимера (рис.1.12).

В качестве наполнителя используют как изометрические (стеклосферы, близкие к сферам по форме наполнители), так и анизометрические (волокна, нанотрубки, пластинчатый наполнитель) частицы. Для характеристики степени анизометрии этих частиц используют понятие «фактор формы» (геометрический фактор, характеристическое отношение), которое определяется отношением наибольшего размера частицы к наименьшему размеру [90].

В теоретических [103–106] и экспериментальных [107–109] работах показано, что частицы наполнителя с высоким значением геометрического фактора обладают большим усиливающим эффектом, чем изометрические включения и частицы с меньшим *фактором формы* при их введении в матрицу. Прежде всего, это глинистые материалы, которые состоят из агрегатов [110], способных при определенных условиях разделяться на субчастицы существенно анизометричной формы, один из размеров которых составляет величину порядка 1 нм. Фактор формы для частиц Ммт зависит от степени их диспергирования в полимере и может достигать нескольких сотен.

В работе [111] на примере полимера поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (PDPO) рассмотрено влияние формы частиц наполнителя на

прочность материала. Показано, что порошковые наполнители уменьшают прочность, а введение волоконных наполнителей повышает прочность. Это связано с зависимостью структурно-чувствительного параметра γ матрицы от концентрации и формы частиц наполнителя. В случае шарообразных наполнителей эффект уменьшения прочности происходит из-за того, что они являются концентраторами напряжений. При введении анизометричных частиц (волокон) молекулы матрицы укладываются параллельно их оси, что вызывает уменьшение γ и рост прочности.

1.4. Методы оценки размеров рассеивающих частиц

1.4.1. Пористые материалы

Пористая структура оценивается рядом параметров: суммарным объемом пор, общей пористостью, удельной поверхностью, средним и максимальным размером пор и распределением пор по размерам.

По характеру воздействия на материал все методы контроля пористости классифицируются на неразрушающие и разрушающие методы. Разрушающие методы приводят к утрате эксплуатационных, технологических, механических и других свойств образца.

На рис. 1.14 и 1.15 представлена классификация различных методов исследования пористости материалов.

Авторы [112] разделяют разрушающие методы исследования на гидравлические, сорбционные, электромагнитные и ионизирующие методы. В основе гидравлических методов лежат капиллярные явления. Все разновидности метода жидкостной порометрии основаны на объемном или весовом определении количества жидкости, заполняющей поры материала или вытесняемой им при погружении в жидкость.

Наличие эффективной пористости в материале увеличивает его свободную удельную поверхность. Величина свободной удельной поверхности может изменяться от 10^{-2} до 10^3 м² на 1 г вещества в зависимости от дисперсности и объемной концентрации пор. Вследствие этого, для измерения пористости широко применяют сорбционные методы,

которые основаны на явлении конденсации газов на открытых поверхностях адсорбентов [112].

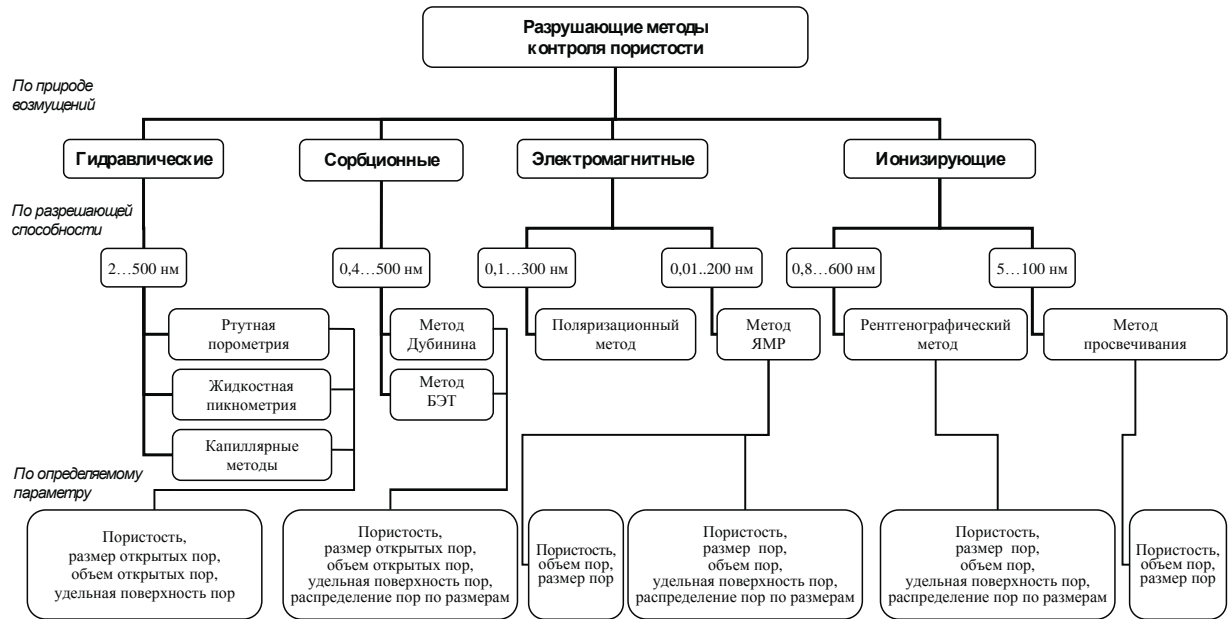


Рис.1.14. Классификация разрушающих методов контроля пористости материалов [112]



Рис.1.15. Классификация неразрушающих методов контроля пористости материалов [112]

Наиболее чувствительными к параметрам пористости являются электромагнитные методы [113,114], позволяющие регистрировать поры размером 0,1 нм, а методом ядерно-магнитного резонанса – до 0,01 нм. Ионизирующие методы [113] наряду с информацией об основных параметрах

пористой структуры дают возможность подробного анализа закрытой пористости.

Газодинамические методы [115,116] заключаются в измерении скорости изменения давления до заданного значения в двух емкостях одинакового объема, одна из которых является измерительной, в нее помещают материал, а вторая сравнительной.

Метод проницаемости [115] заключается в том, что пробу материала при известной плотности насыпного слоя и при известной площади поперечного сечения и высоте продувают воздухом. При этом измеряют потерю давления при прохождении определенного количества воздуха через слой пробы.

Метод ртутной порометрии заключается в измерении объема ртути, проникающей в поры материала при заданных давлениях, и определении радиусов пор, заполняющихся ртутью. Метод работает для широкого диапазона пор [117,118] от 30 нм до 100 мкм. Радиус пор рассчитывается по уравнению:

$$r = \frac{2\sigma \cos \theta}{P}, \quad (1.12)$$

где σ – поверхностное натяжение ртути при температуре опыта, θ – краевой угол смачивания, P – заданное давление.

К недостаткам метода можно отнести трудности с выбором численных значений поверхностного натяжения и краевого угла смачивания, которые зависят от природы и чистоты поверхности и могут изменяться с давлением.

1.4.2. Полимерные композиты

Рассмотрим общие для полимерных композитов и полимерных пористых материалов методы исследования структуры (определения размеров и распределения по размерам рассеивающих частиц).

Оптическая и электронная микроскопия [119]. Микроскопия – это прямой визуальный метод, который дает возможность судить не только о размерах, но и о форме частиц и пор. Применяется для изучения полимерных

пористых материалов и полимерных композитов. В ряде случаев, подготовка образца занимает существенную часть времени, что делает применение электронной микроскопии неоправданным.

Для изучения микроструктуры могут использоваться оптические или электронные микроскопы. Разрешение оптических микроскопов имеет ограничение, связанное с длиной волны λ применяемого излучения (угловое разрешение – $1.22\lambda/D$, где D – диаметр объектива). Дальнейшее повышение разрешающей способности требует более коротких длин волн, для чего наиболее часто используют электроны, ускоренные до различных энергий и фокусируемые магнитным полем с помощью специальных электромагнитных линз.

Длина волны электрона связана с его импульсом (p) соотношением де Бройля $\lambda=h/p$, а импульс определяется ускоряющим напряжением (U): $p=\sqrt{2meU}$ (в случае малых энергий) и $p=\sqrt{(eU/c)^2 + 2meU}$ (в случае больших энергий), где h - постоянная Планка, c - скорость света в вакууме, e - заряд электрона, m – масса электрона.

Для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) при $U=200$ кВ – $\lambda=0.0025$ нм, при $U=400$ кВ – $\lambda=0.0016$ нм (микроскопия высокого разрешения), при $U=0.1$ кВ – $\lambda=0.123$ нм (сканирующая электронная микроскопия – СЭМ), однако из-за сферической и хроматической aberrаций разрешающая способность реально достигает значений порядка 0.1 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия [120]. Взаимодействие электронов с веществом обусловлено различиями как в элементном составе разных участков облучаемой поверхности (исследование размеров и формы составляющих образец наночастиц, включения примесной фазы в наблюдаемые частицы, вариация состава без образования примесных фаз), так и в ориентации кристаллических фрагментов относительно направления падающего электронного пучка (изучение малоугловых границ внутри зерен, механически напряженных участков частиц, протяженных дефектов кристаллической структуры).

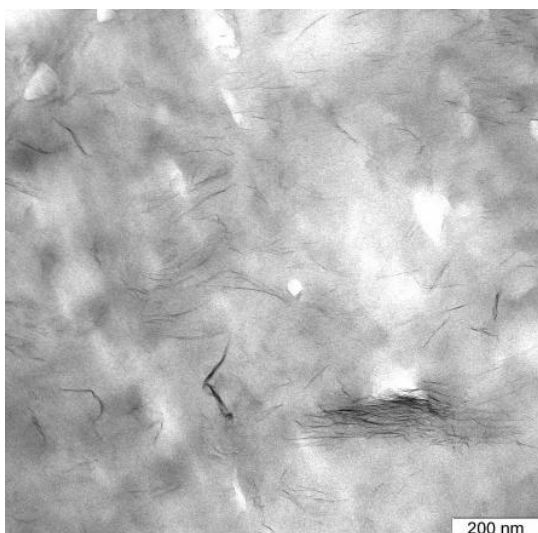


Рис. 1.16. Типичный ПЭМ снимок композита ММТ/HDPE с 1.5 об. % наполнением [121].

С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения можно исследовать более тонкие эффекты, например, размер и форму наночастиц, тип кристаллической ячейки и расстояние между слоями.

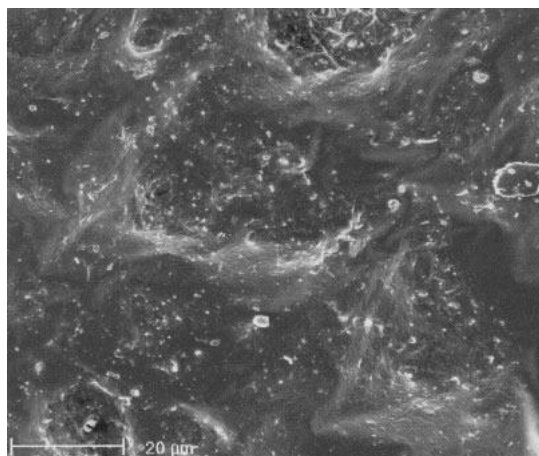


Рис. 1.17. СЭМ изображение композита наполненного 1% мас УНВ [123]

на тщательно отполированных объектах наблюдать контраст, связанный с различием состава или ориентации отдельных частиц.

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является наиболее распространенным методом изучения морфологии нанообъектов (рис.1.16), которая непосредственно показывает их наличие и вид в исследуемом материале и расположение друг относительно друга. Сведения о фазовом составе наночастиц можно получить при анализе *электронограмм*, регистрируемых с того же образца в ходе

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [122]. Метод заключается в сканировании поверхности образца максимально сфокусированным электронным пучком с одновременной регистрацией возбужденного этим пучком излучения. Изображение во вторичных электронах позволяет изучать рельеф поверхности

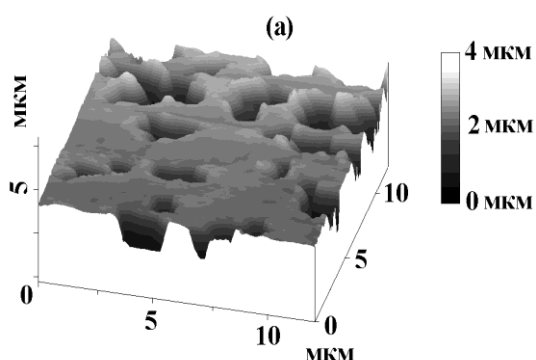


Рис.1.18. Данные АСМ поверхности трековой мембраны ПЭТФ [124]

не требуется при использовании АСМ. АСМ является прямым методом, позволяющим получить рельеф поверхности (рис. 1.18) и рассчитать ее статистические и физико-химические характеристики, что позволяет при производстве оптических элементов осуществлять неразрушающий контроль материалов. Разрешение этих методов существенно различается в плоскости образца и перпендикулярно к нему: в перпендикулярном направлении разрешение составляет доли ангстрем и позволяет различать отдельные атомы, в параллельном направлении разрешение определяется размером иглы и составляет несколько нанометров.

Рентгеновская микроскопия [125] по разрешающей способности занимает промежуточное положение между оптической и электронной микроскопией. Преимущество методов рентгеновской микроскопии заключается в возможности варьирования таких характеристик излучения как энергия и поляризация, при использовании жесткого рентгеновского излучения (7-30 кэВ) отпадает необходимость вакуумирования системы. Пространственное разрешение данного метода ~ 25 мкм. При использовании мягкого рентгеновского излучения (0.2–1.2 кэВ) можно добиться разрешения до 30–50 нм. Глубина проникновения в конденсированную среду мягкого рентгеновского излучения больше, чем электронов, поэтому объектами исследований в данном случае могут быть образцы, непрозрачные для электронного микроскопа, при этом значительно ниже радиационное повреждение образцов. Еще одно несомненное достоинство методов СИ

Методы основаны на механическом сканировании поверхности образца тонкой иглой с определением ее взаимодействия с изучаемой гладкой поверхностью. Применение СТМ ограничено проводящими материалами и необходимостью вакуумирования, чего

микроскопии – возможность получения элементного и валентного контраста за счет варьирования длины волны излучения и использования краев поглощения.

Малоугловое рентгеновское рассеяние

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [126–128] применяется для структурной характеристики наноразмерных материалов [129–131] и позволяет определять размер наночастиц [132–134] и пор [135–137] менее 100 нм, распределение их по размерам и определения площади поверхности. Этот метод признан в мире с 1930-х гг. и с тех пор постоянно развивается. Однако, в отличие от широкоугольной рентгеновской дифракции [138], МУРР используется в основном в научных исследованиях и до сих пор не применяется в промышленности [139].

Приведем наиболее важные формулы, которые необходимы для определения распределения по размерам наночастиц и пор (подробнее можно ознакомиться с выкладками в работах [126–128]).

Рассеяние на одиночных частицах. Интенсивность рассеяния $I_P(q, R)$ на одиночной, радиально-симметричной частице радиуса R подчиняется уравнению

$$I_P(q, R) = \left[2\pi \int_{r=0}^{r=R} \Delta\rho_e(r) \cdot \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \right]^2 \quad (1); \quad q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta), \quad (1.13)$$

где $\Delta\rho_e(r)$ обозначает разницу радиального распределения электронной плотности частицы и окружающей ее среды, и q величина вектора рассеяния \vec{q} . Величина вектора рассеяния зависит от длины волны излучения λ и угла рассеяния 2θ . Для сферической частицы с однородным распределением внутренней электронной плотности (на шкале длины нанометр), этот интеграл принимает вид

$$I_P(q, R) = \Delta\rho_e^2 V_P^2 \left(3 \cdot \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right)^2 = \Delta\rho_e^2 V_P^2 I_0(q, R), \quad (1.14)$$

где V_P – объем частицы и $I_0(q, R)$ рассеивающаяся интенсивность сферы, с ее рассеянием вперед, нормализованным к единице. I_0 также часто упоминается

как форм-фактор частицы $P(q)$. Она является осциллирующей функцией, которая быстро затухает в зависимости от вектора рассеяния. Данные МУРР, таким образом, обычно отображаются в логарифмической шкале интенсивности. Частота колебаний коррелирует с размером частицы, как показано в модельных расчетах, изображенных на рис. 1.19. Аналогичную интерференционную картину можно наблюдать, когда монохромный свет рассеивается на решетке с малым периодом.

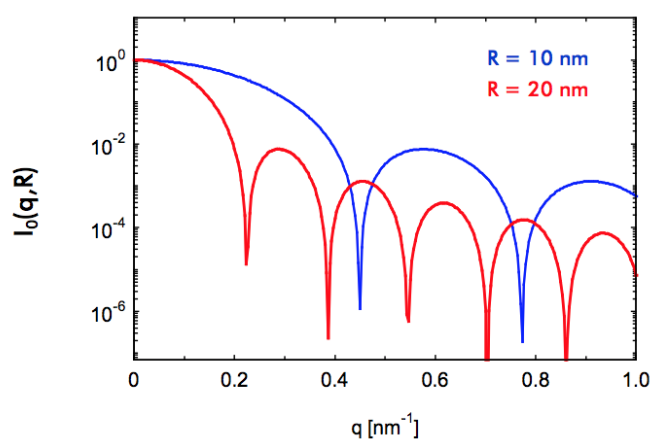


Рис. 1.19. Смоделированные данные МУРР для различного размера сферических частиц [138]

Рассеяние полидисперсного ансамбля частиц. Интенсивность рассеяния $I(q, R)$ для полидисперсной системы невзаимодействующих частиц с одинаковой формой и плотностью электронов, но разными размерами параметра R , может быть выражена следующим уравнением

$$I(q, R) \propto \int_{R=0}^{R=R_{max}} D_n(R) \cdot R^6 \cdot I_0(q, R) \propto \int_{R=0}^{R=R_{max}} D_V(R) \cdot R^3 \cdot I_0(q, R) dR, \quad (1.15)$$

где
$$D_V(R) \propto D_n(R) R^3. \quad (1.16)$$

Здесь $D_n(R)$ является распределением числа частиц по размерам, в то время как $D_V(R)$ обозначает распределение размера частиц по объему (также упоминается как объемно-взвешенное распределение по размерам или объемное распределение). В этом приближении интенсивности рассеяния всех фракций частиц просто складываются. Таким образом, можно легко понять, что с увеличением ширины распределения по размерам, резко выраженные колебания, которые наблюдаются на кривой рассеяния одной

частицей (рис 1.20), становится все более и более размытым. Это результат суммирования различных частот колебаний, которые связаны с разными размерами фракций, присутствующих в образце. Описанный эффект можно увидеть в результатах модели расчета показанных на рис. 1.20.

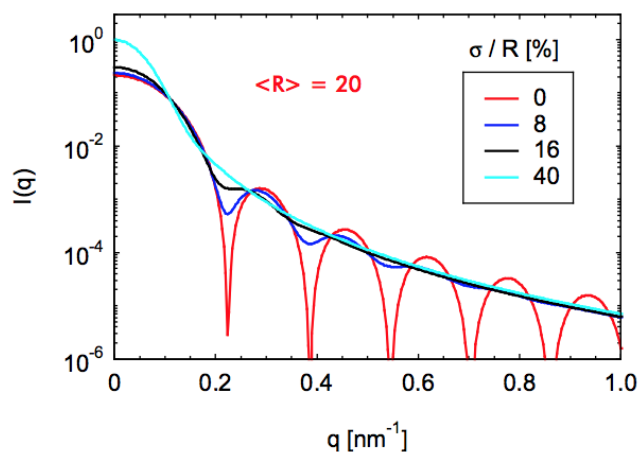


Рис. 1.20. Смоделированные данные SAXS из полидисперсных ансамблей сферических частиц. Распределения размера считались гауссовым при стандартном отклонении σ , и средний радиус частиц $\langle R \rangle$ был установлен на 20 нм. Расчеты были проведены для различного размера полидисперсий, учитывая отношением σ и $\langle R \rangle$ [138]

Введение упрощенных структурных моделей. В первом приближении, интенсивность МУРР из однородных наночастиц (присутствующие в воздухе в виде нанопорошка, диспергированные в жидкости, или включены в твердом материале матрицы) и с наноразмерными порами может быть описана формулами (1.15) и (1.16). При этом предполагается, что частицы и поры имеют одинаковую (сферическую) форму, однородны по структуре и распределены в объеме матрицы случайным образом. Вид кривой рассеяния дает информацию о распределении по частицам частиц, при этом электронная плотность $\Delta\rho_e$ играет роль масштабирующего фактора. В рамках этой модели размеров наночастиц и пор метод МУРР не требует знания о плотности или любых других физических свойствах рассматриваемого материала.

Удельная поверхность наночастиц. Удельная площадь поверхности S/m [$\text{м}^2/\text{г}$] сферических наночастиц была определена из распределения по объемам $D_V(R)$ и плотность ρ :

$$\frac{S}{m} = \frac{1}{\rho} \int_{R=0}^{R \max} \frac{3}{R} D_V(R) dR, \quad (1.17)$$

где

$$\int_{R=0}^{R \max} D_V(R) dR = 1 \quad (1.18)$$

либо из

$$\frac{S}{m} = \frac{4}{\rho} \frac{\tilde{k}}{\tilde{Q}}, \quad (1.19)$$

где

$$\tilde{k} = \lim_{q \rightarrow \infty} (\tilde{I} \cdot q^3). \quad (1.20)$$

\tilde{k} – константа Порода, которая определяется из асимптотического поведения кривой рассеяния при больших углах и где

$$\tilde{Q} = \int_0^{\infty} \tilde{I}(q) \cdot q dq. \quad (1.21)$$

\tilde{Q} – инвариант рассеяния, который на участке $(\tilde{I}(q) \cdot q)$ задается площадью под кривой.

Удельная поверхность пористых материалов. В случае пористых материалов с известной пористостью ϕ_p удельная поверхность определяется из выражения

$$\frac{S}{m} = \frac{4}{\rho} \cdot \frac{\tilde{k}}{\tilde{Q}} \cdot \phi_p (1 - \phi_p). \quad (1.22)$$

Подходы, которые используют \tilde{k} и \tilde{Q} имеют то преимущество, что не делается никаких предположений о форме частиц или пор. Для обоих методов достаточно знать значения интенсивности рассеяния. Знание абсолютных значений интенсивности рассеяния, которые трудно определить (например, для порошковых образцов), в этом случае не требуется. Рис. 1.21 иллюстрирует пример применения метода МУРР к исследованию полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, наполненных наночастицами SiO₂.

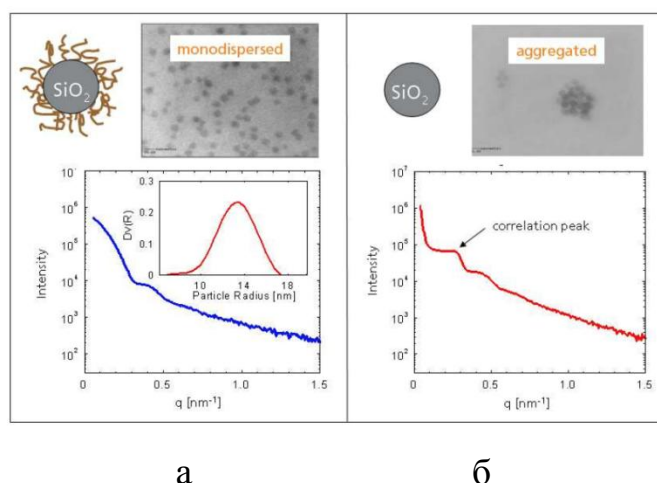


Рис.1.21: а – ПЭМ снимок нанокompозита ПММА/SiO₂ и схематическое строение с наночастицы используемого наполнителя с модифицированной поверхностью, а также данные МУРР и распределение наночастиц по размерам; б – ПЭМ снимок нанокompозита и данные МУРР, которые были получены при наночастиц без поверхностной модификации [138]

Методы, позволяющие определять размеры рассеивающих частиц и их распределение по размерам, а также являющиеся одинаково применимыми как для пористых полимерных веществ, так и для полимерных композитов, являются *методы светорассеяния*. Более подробно эти методы описаны ниже.

1.5. Явление светорассеяния

Обзор наиболее фундаментальных теоретических и экспериментальных работ в области применения светорассеяния в химии представлен в работах [140, 141]. При падении света на дисперсную систему (образец) наблюдаются следующие явления, в зависимости от природы веществ, входящих в систему, размеров частиц и длины электромагнитной волны:

- прохождение света через систему;
- преломление света частицами дисперсной фазы;
- отражение света частицами дисперсной фазы;
- рассеяние света;
- поглощение (абсорбция) света.

Прохождение (пропускание) света имеет место для истинных растворов и дисперсных систем с размером частиц значительно меньше длины волны

падающего света. Для грубодисперсных систем, в которых размеры частиц превышают длину электромагнитной волны характерно преломление и отражение света. Для систем, в которых частицы дисперсной фазы соизмеримы с длиной волны падающего света, как это наблюдается для коллоидных растворов, характерно такое явление как светорассеяние или опалесценция.

Если среда имеет какие-либо неоднородности, то есть если в среде встречаются участки, сравнимые с длиной волны падающего излучения, показатели преломления которых отличаются от остальной части среды, то на таких неоднородностях должны возникнуть дифракционные явления [142], и часть света диффрагирует (отклоняется) от своего первоначального направления [143].

Неоднородную среду, в которой находятся во взвешенном состоянии макроскопические частицы, называют мутной. При распространении света в мутной среде взвешенные частицы вызывают отклонение света от его первоначального направления. Это отклонение имеет место, в той или иной степени, по всем направлениям, т.е. происходит рассеяние света. Вследствие рассеяния света мутной средой прямой световой пучок ослабляется по мере проникновения его в среду [144].

В зависимости от числа отклонений на рассеивающих частицах рассеяние делится на однократное или многократное. Напомним, что рассеяние электромагнитного излучения от множества рассеивающих частиц будет однократно в случае выполнения условия $l \geq 2d$, где l – расстояние между рассеивающими центрами, а d – диаметр этого центра [145]. Иными словами, этот случай отвечает рассеянию излучения в разреженном облаке рассеивателей [146]. В других случаях рассеяние считается многократным, и распространение электромагнитной волны рассматривается с точки зрения дифракционных явлений [147].

Характер рассеяния света одиночной частицей зависит от соотношения между ее радиусом r (радиус неоднородности) и длиной волны λ . Для

больших частиц при $r \gg \lambda$ падающий на разные участки поверхности частицы свет отражается от них под различными углами. Практически можно считать, что весь свет, падающий на переднюю поверхность крупной частицы, рассеивается в стороны. Для частиц, размеры которых сравнимы с длиной волны ($r \approx \lambda$), имеет место дифракционное рассеяние. Рассеяние на очень малых частицах ($r \ll \lambda$) принято называть рэлеевским, так как теорию этого вида рассеяния впервые разработал Рэлей [144].

Рэлей вывел уравнение зависимости общей интенсивности рассеянного во всех направлениях света I от интенсивности падающего излучения I_0 [144]

$$I = I_0 \cdot \frac{9\pi^2 V^2}{\lambda^4 a^2} \left| \frac{(n')^2 - 1}{(n')^2 + 1} \right| \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}, \quad (1.22)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; λ – длина волны падающего света; n' — относительный показатель преломления рассеивающей частицы, который предполагается малым; V – объём рассеивающей частицы; Θ – угол рассеяния, отсчитываемый от направления распространения падающего света; a – расстояние от центра диполя до точки наблюдения.

Уравнение (1.22) справедливо при условиях, когда частицы имеют правильную сферическую форму, не проводят электрический ток, не поглощают свет, оптически изотропны и расстояние между частицами больше длины волны падающего света.

Из формулы Рэля следует, что интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени. Это свидетельствует о том, что более короткие волны рассеиваются сильнее, чем длинные.

Теория рассеяния света на сферических частицах, размеры которых могут быть порядка или больше длины волны, была впервые разработана Дж. Ми в 1908 году [148,149]. Рассеяние Ми можно рассматривать как дифракцию плоской волны на одинаковых однородных сферах [150], хаотически распределенных в однородной среде и находящихся друг от друга на расстояниях, больших по сравнению с длиной волны.

Для частиц, размеры которых сравнимы с длиной волны, основным является дифракционное рассеяние. В этом случае коэффициент рассеяния становится весьма сложной и немонотонной функцией от r , n и λ .

Коэффициент рассеяния определяется по формуле [151]

$$K_{\text{расс}} = \frac{1}{I_{\text{пад}}} \frac{\Delta I_{\text{расс}}}{\Delta x}, \quad (1.23)$$

где $\Delta I_{\text{расс}}$ – доля рассеянного света, $I_{\text{пад}}$ – интенсивность падающего света, Δx – длина пути, пройденная светом.

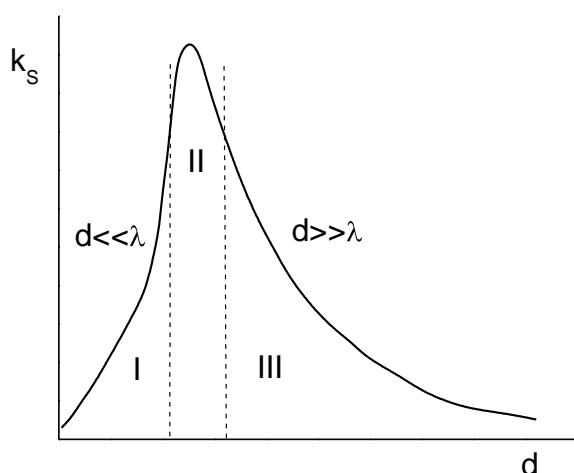


Рис. 1.22. Зависимость коэффициента рассеяния от размера рассеивающих частиц: I – область рэлеевского рассеяния, II – область дифракционного рассеяния, III – область рассеяния Ми, d – диаметр рассеивающей частицы, λ – длина волны падающего на образец излучения [151]

среды достигается в области размеров рассеивающих частиц порядка длины волны, что соответствует частицам с размером $\sim 10^{-5}$ см для случая видимого света [152].

Дифракционное рассеяние света на круглом отверстии (дифракция Френеля) описывается достаточно простым соотношением [143]

$$I_p \approx I_0 \sin^2 \frac{\lambda^2 k}{2R}, \quad (1.24)$$

где I_p – интенсивность излучения в точке P после дифракции, I_0 – интенсивность падающего излучения, k – волновое число, равное $2\pi/\lambda$, a –

В литературе показано [151], что максимальная маскирующая способность среды (отношение коэффициента рассеяния к единицы массы частиц) должна достигаться в области дифракционного рассеяния. На рис. 1.22 показан примерный ход зависимости $K_{\text{расс}}/M$ от размера частицы. Из рисунка видно, что максимум маскирующей (рассеивающей) способности

радиус отверстия, R – расстояние от центра отверстия до точки P , λ – длина волны.

Из уравнения Рэлея (1.23) видно, что интенсивность света зависит от угла рассеяния Θ . Измерение интенсивности рассеянного света под разными углами рассеяния показывает, что изменение интенсивности симметрично относительно направления первичного пучка и линии, перпендикулярной к нему [144]. Кривая, показывающая распределение интенсивности рассеянного света в зависимости от угла рассеяния, носит название индикатрисы рассеяния. Индикатриса рассеяния, изображенная на рис.1.23, характерна для естественного падающего света. Пространственная индикатриса получается вращением кривой на рис. 1.23 вокруг оси BB' .

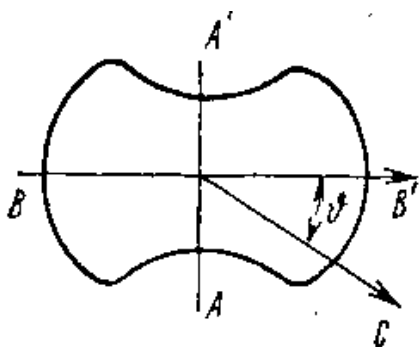


Рис. 1.23. Индикатриса рассеяния света малыми частицами ($r \ll \lambda$) [144]

В более широком смысле индикатриса рассеяния – это линия или поверхность (например, рис.1.23) [153], изображающая зависимость оптических свойств тела (яркости, силы света, отражающей способности, показателя преломления и др.) от направления светового потока [154].

По индикатрисе рассеяния судят о форме и размере рассеивающих объектов и т.д. В работе [155] рассмотрено рассеяние на анизометричной частице (прямоугольный параллелепипед), когда одна из ее граней перпендикулярна волновому вектору падающего излучения, а плоскость наблюдения, проходящая между падающим и рассеянным лучами, параллельна одной из двух других граней. В работе [155] показано, что характер индикатрисы наиболее чувствительна к изменению «лучевого размера» (размер полустороны частицы по направлению падающего луча) (рис. 1.24, кривые 1 и 2). Зависимость же формы индикатрисы от других размеров частицы выражена в меньшей степени (кривые 2,3). Таким образом, если длина волны больше линейных размеров рассеивающего объекта, то

форма индикатрисы определяется «лучевым размером». Для выяснения размеров частиц в разных направлениях, то есть для определения формы частицы, требуется определить индикатрисы рассеяния при различной ориентации системы частиц относительно падающего луча и плоскости наблюдения.

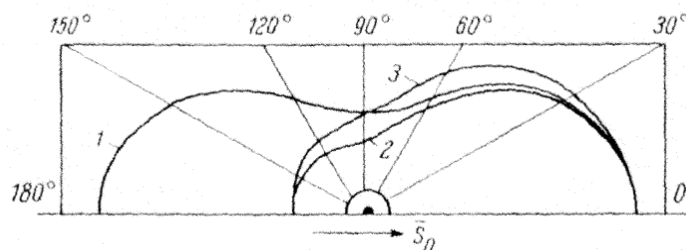


Рис. 1.24. Индикатрисы рассеяния видимого света от частицы, имеющей форму параллелепипеда при различных положениях ее относительно падающего луча S_0 и плоскости наблюдения P : $a=750\text{\AA}$, $b=150\text{\AA}$, $\lambda=5000\text{\AA}$. Цифры около кривых соответствуют номеру ориентации частицы относительно первичного луча и плоскости наблюдения [155].

Рассеяние Ми имеет много практических приложений: изучение атмосферной пыли и аэрозолей, влияние облаков и тумана на распространение света. Измерение характеристик рассеянного света [156] лежит также в основе оптических методов исследования коллоидных суспензий (метод нефелометрии) [151].

Нефелометрическим методом анализа называют метод, основанный на измерении интенсивности светового потока, рассеянного взвесью твердого вещества в растворителе [157]. При нефелометрических определениях измеряют интенсивность рассеянного света (I_p) в направлении перпендикулярном к направлению первичного пучка. Интенсивность светового потока, рассеиваемого мельчайшими частицами взвеси, описывается уравнением Рэлея (1.22). При нефелометрических определениях величины объем частиц взвеси, плотность вещества частиц, длина волны падающего света, показатели преломления частиц взвеси и растворителя остаются постоянными, поэтому объединяя все постоянные величины в уравнении (1.22) в одну константу, можем записать:

$$I=k \cdot c, \quad (1.25)$$

т.е. интенсивность рассеянного светового потока прямо пропорциональна концентрации суспензии. Если имеются две мутные среды с частицами одинаковой формы и размеров, то отношение интенсивностей рассеянного света будет пропорционально отношению концентраций частиц:

$$I_1/I_2=c_1/c_2, \text{ откуда } c_1=I_1c_2/I_2 \quad (1.26)$$

Уравнение (1.26) и лежит в основе нефелометрических определений.

Наиболее предпочтительным все же остается извлечение информации о размерах рассеивающих частиц в полимерных дисперсных системах с помощью неразрушающих методов, таких как МУРР, метод спектральной прозрачности, метод малых углов, метод полной индикатрисы рассеяния и т.д.

1.6. Методы рассеяния, используемые для расчета размеров рассеивающих частиц

1.6.1. Метод спектральной прозрачности

Технология реализации метода спектральной прозрачности связана, как правило, с использованием тепловых источников зондирующего излучения в сочетании со сканирующими спектральными приборами.

Основная идея метода состоит в определении спектра частиц согласно спектральной прозрачности $g^*(\nu)$, связанного с дифракцией. Это возможно, если изменение прозрачности в исследованном интервале волновых чисел ν , связанного с изменением коэффициента преломления m мало или может быть отделено от дифракционной полосы затухания.

Метод спектральной прозрачности для мягких частиц изложен в [158-161]. Мы называем частицы мягкими, если их сечение рассеяния $2K(\delta)$ определяется по формуле Ван де Холста [161]

$$K(\delta) = 1 - \frac{\sin 2\delta}{\delta} + \frac{1 - \cos 2\delta}{2\delta^2}, \delta = (m - 1)\varrho. \quad (1.27)$$

Основой метода спектральной прозрачности является использование преобразования Меллина [162]

$$g^*(\nu) = \int_0^\infty 2\pi r^2 K(\delta) f^*(r) dr. \quad (1.28)$$

Устойчивое решение задачи по определению параметров аэрозоля с помощью метода спектральной прозрачности возможно, если прозрачность определена на всём интервале длин волн [163]. Однако в известных на сегодняшний день приборах реализовано измерение коэффициента спектральной прозрачности лишь на нескольких длинах волн, либо на некотором участке длин волн, что, несомненно, уменьшает точность и возможности метода.

Авторы работ [164–166] предлагают модифицированный метод спектральной прозрачности, в котором предлагается определение коэффициента спектральной прозрачности в широком диапазоне длин волн и решение обратной задачи оптики аэрозолей методом параметризации. Такая модернизация метода позволяет определять параметры субмикронных и микронных аэрозолей (в зависимости от применяемого диапазона частот зондирующего излучения) с приемлемой точностью и надёжностью.

Для восстановления функции распределения частиц по размерам с использованием метода спектральной прозрачности применяется уравнение [167]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[- \frac{\pi C_n l}{4} \int_0^{\infty} Q \left(\frac{\pi D}{\lambda}, m \right) D^2 f(D) dD \right], \quad (1.29)$$

где $I(\lambda)$ – интенсивность прошедшего через дисперсную систему излучения; $I_0(\lambda)$ – интенсивность зондирующего излучения; C_n – счетная концентрация конденсированной фазы дисперсной системы; l – длина оптического пути; Q – фактор эффективности ослабления зондирующего излучения; D – диаметр частиц; λ – длина волны зондирующего излучения; m – комплексный показатель преломления конденсированной фазы дисперсной системы, $f(D)$ – функция распределения частиц по размерам.

При решении задачи используется экспериментальная информация о коэффициенте спектральной прозрачности:

$$\tau_{\lambda}^{\text{эксп}} = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}. \quad (1.30)$$

Затем находится отношение

$$k_{\text{эксп}} = \frac{\tau_{\lambda_1}^{\text{эксп}}}{\tau_{\lambda_2}^{\text{эксп}}}, \quad (1.31)$$

где $\tau_{\lambda_1}^{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренный коэффициент спектральной прозрачности для длины волны λ_1 , $\tau_{\lambda_2}^{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренный коэффициент спектральной прозрачности для длины волны λ_2 . На следующем шаге методом циклического покоординатного спуска задают параметры α и b функции $f(D)$, представляющей собой обычное гамма-распределение

$$f(D) = aD^{\alpha} \exp(-bD), \quad (1.32)$$

которым описывается распределение частиц по размерам в исследуемом аэрозоле, где a является нормирующим коэффициентом и вычисляется из условия равенства единице как интеграл по всем диаметрам функции гамма-распределения.

Далее рассчитывается отношение теоретически полученных коэффициентов спектральной прозрачности в соответствии с уравнением (1.32) для длин волн λ_1 и λ_2 по формуле

$$k_{\text{теор}} = \frac{\tau_{\lambda_1}^{\text{эксп}}}{\tau_{\lambda_2}^{\text{эксп}}} = \frac{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Q\left(\frac{\pi D}{\lambda_1}, m\right) D^2 f(D) dD}{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Q\left(\frac{\pi D}{\lambda_2}, m\right) D^2 f(D) dD}, \quad (1.33)$$

где фактор эффективности ослабления зондирующего излучения Q рассчитывается по точным формулам теории Ми [166].

На следующем этапе определяется несоответствие между теоретическими и экспериментальными данными для каждого вида распределения частиц по размерам, и выбирается тот вид, невязка для которого минимальна.

Затем с помощью скоростной видеосъемки и использования программного комплекса определяется оптическая длина пути зондирующего излучения в исследуемом аэрозоле (l) и рассчитывается массовая концентрация дисперсной фазы аэрозоля по формуле

$$C_m = \frac{\tau_\lambda^{\text{эксп}} \rho D_{32}}{1.5 l \bar{Q} \left(\frac{\pi D}{\lambda}, m \right)}, \quad (1.34)$$

где ρ – плотность вещества частиц аэрозоля; D_{32} – средний объемно-поверхностный диаметр частиц; \bar{Q} – усредненный фактор эффективности ослабления.

1.6.2. Метод полной индикатрисы рассеяния

Индикатриса рассеяния света «оптически мягкой» частицей описывается формулой [168]

$$I(\beta, \alpha) = I_0 \psi(\beta) K(q) a^2, \quad (1.35)$$

где $\psi(\beta) = 2\pi^2 \left[\frac{3}{4\pi} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \right]^2 \frac{(1 + \cos^2 \beta)}{(1 - \cos \beta)}$, $K(q) = \left(\frac{\sin q - q \cos q}{q} \right)^2$, $q = 2\rho \sin \frac{\beta}{2}$, β –

угол рассеяния, $\rho = \frac{2\pi a}{\lambda}$, λ – длина волны, a – радиус частицы. Требование

мягкости выглядит так: $\rho(m - 1) < 1$, где m – показатель преломления частицы. Для полидисперсной индикатрисы имеем

$$I(\beta) = \int_0^\infty I(\beta, \alpha) f(a) da. \quad (1.36)$$

Введем обозначения: $r = a/a_0$ (r – безразмерный радиус поры, a_0 – масштаб длины), $\frac{x}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} a_0 \sin \frac{\beta}{2} = 2\rho_0 b$, $m(r) = r^2 f(r)$,

$g\left(\frac{x}{2}\right) = \int_0^\infty K\left(\frac{rx}{2}\right) m(r) dr$. Полагая, что $g\left(\frac{x}{2}\right)$ (экспериментальная

индикатриса) задана в n точках [168] (для n углов рассеяния β_j , $x_j = 4\rho_0 b$,

$b_j = \sin \frac{\beta_j}{2}$ и что за пределами интервала $(0, x_n)$ она может быть представлена

двухчленном виде $g\left(\frac{x}{2}\right) = C + \frac{D}{x^2}$, $x > x_n$, имеем

$$m(r) = \frac{4}{\pi} \left\{ \sum_{j=1}^n g\left(\frac{x_j}{2}\right) \chi(rx_j) \Delta x_j + C x_n \chi_0(rx_n) + \frac{D}{x_n} \chi_2(rx_n) \right\}, \quad (1.37)$$

где χ, χ_0, χ_2 – специальные затабулированные функции. Получаемые результаты аналогичны методу спектральной прозрачности. Для распределений с частицами, радиус которых меньше 0,175 мкм (близки к рэлеевским) определить по форме индикатрисы состав дисперсной системы невозможно. Для измерения малых частиц, требуется укорачивать длину волны используемого излучения. По мере увеличения размера частиц информацию о них следует искать в области малых углов рассеяния. Итак, рассмотрим метод малых углов, который эффективен как раз для крупных частиц.

1.6.3. Метод малых углов [169]

В основе данного метода лежит экспериментальное определение индикатрисы рассеяния света под малыми углами, содержащей информацию о размере частиц, на которых происходит рассеяние. В работе [170] показано, что если параллельный пучок света с длиной волны λ рассеивается совокупностью взвешенных в однородной среде частиц одинакового радиуса a , то зависимость светового потока $I(\beta)$, рассеянного на одной частице от угла рассеяния β выражается соотношением

$$I(\beta) = \frac{I_0}{\beta^2} \int_0^\infty f(a) a^2 J_1^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \beta a \right) da, \quad (1.38)$$

где $I(\beta)$ – интенсивность рассеянного света под малым углом β , I_0 – интенсивность света, падающего на частицу, $\rho = \frac{2\pi a}{\lambda}$, λ – длина волны, a – радиус частицы, J_1 – функция Бесселя первого порядка. Точное преобразование формулы для интенсивности рассеянного света дает распределение частиц по размерам $f(\rho)$

$$f(\rho) = -\frac{2}{\rho^2} \int_0^\infty F(\rho\beta) \varphi(\beta) d\beta, \quad (1.39)$$

где $F(\rho\beta)$ – ядро уравнения, $\varphi(\beta) = \pi \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^3 \frac{d}{d\beta} \left[\frac{I(\beta)}{I_0} \beta^3 \right]$. Отсюда следует, что определив $I(\beta)$ опытным путем и вычислив с помощью $\varphi(\beta)$, для каждого ρ легко найти $f(\rho)$.

1.7. Постановка задачи исследования

На основании рассмотренных литературных данных можно сделать вывод об общих тенденциях, преобладающих на данный момент в анализируемой области. В настоящее время имеется множество разнообразных методов получения, изучения и оценки полимерных дисперсных систем, позволяющих решать научно-исследовательские и технологические задачи. Однако до сих пор отсутствует универсальный метод, сочетающий большинство преимуществ уже используемых методов с минимумом ограничений. Кроме того, диапазон рассеивающих частиц в пористых и композиционных полимерных материалах может простирается от нано- до микроуровня, что также является существенным ограничением, поскольку для каждого масштаба исследователь должен использовать свой метод оценки.

В связи с этим разработка универсального метода оценки размеров рассеивающих частиц внутри полимерной матрицы становится весьма актуальной задачей. Предпринятые нами попытки направлены, главным образом, на разработку неразрушающего физического метода анализа рассеивающих частиц в полимерной матрице.

Таким образом, главной целью настоящей работы являлась разработка неразрушающего спектрального экспресс-метода определения размеров рассеивающих частиц (частицы наполнителя и поры), их распределения по размерам, анизометрии геометрической формы и ориентации внутри полимерной матрицы для широкого круга полимерных дисперсных систем.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В данной работе объектами исследования на стадии разработки и апробации спектроскопического метода в УФ и видимой области спектра являлись водные суспензии порошков карбоната кальция (CaCO_3), оксида титана (TiO_2), монтмориллонита (Mmt) и талька. Данные порошки были выбраны как наиболее распространенные при изготовлении различных наполненных материалов, суспензий и др. Также известно, что исследуемые порошки различаются по форме и размерам исходных частиц (п. 2.1.2).

Термотропный жидкокристаллический полимер; пористые пленки ПЭ; трековые мембраны на основе ПЭТФ, ПП и ПК; пленки ПП, покрытые пористым ПС; полимерные композиты и смеси были использованы и исследованы в ходе разработки и апробации спектроскопического метода в дальней и ближней ИК области спектра.

2.1.1. Водные суспензии порошков

В работе для приготовления полимерных композитов и суспензий использовались: порошок карбоната кальция фирмы «Iokal», порошок талька фирмы «Finntalk 15M», порошок монтмориллонита фирмы «Geltech», порошок оксида титана фирмы «Nanofil 757». Основные характеристики этих порошков, описанные производителем, указаны в таблице 2.1.

Порошки монтмориллонита фирмы «Geltech» имели размеры частиц 0,2, 0,5 и 1 мкм. Важной характеристикой порошков наполнителей является размер их частиц и форма. Форма частиц существенно влияет на технологические свойства порошка, а также плотность, прочность и однородность свойств заготовок из него.

Для определения размера частиц порошков спектроскопическим методом были приготовлены водные суспензии с концентрацией по массе 2% двумя способами. По первому способу осуществлялась ультразвуковая обработка суспензии в течение 1 минуты. По второму способу, водная суспензия не подвергалась обработке ультразвуком, а находилась на

протяжении суток в шейкере, при этом постоянно происходило перемешивание раствора.

Таблица 2.1. Основные характеристики используемых в работе порошков

Свойства	Карбонат кальция	Оксид титана	Тальк	Монтмориллонит (Ммт)	Натрий-Ммт	Калий-Ммт
Химическая формула	CaCO_3	TiO_2	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na})(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$(\text{K})(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Форма частиц	неправильная	сферическая	чешуйки	чешуйки	чешуйки	чешуйки
Показатель преломления [171]	1,64	2,7	1,59	1,55	1,55	1,55

В обоих случаях начальная концентрация исследуемых суспензий составляла 2%. Затем последовательным разбавлением в 2 раза концентрация уменьшалась и достигала минимального значения 0,015%.

0,014% 0,024% 0,048% 0,075% 0,1% 0,5%

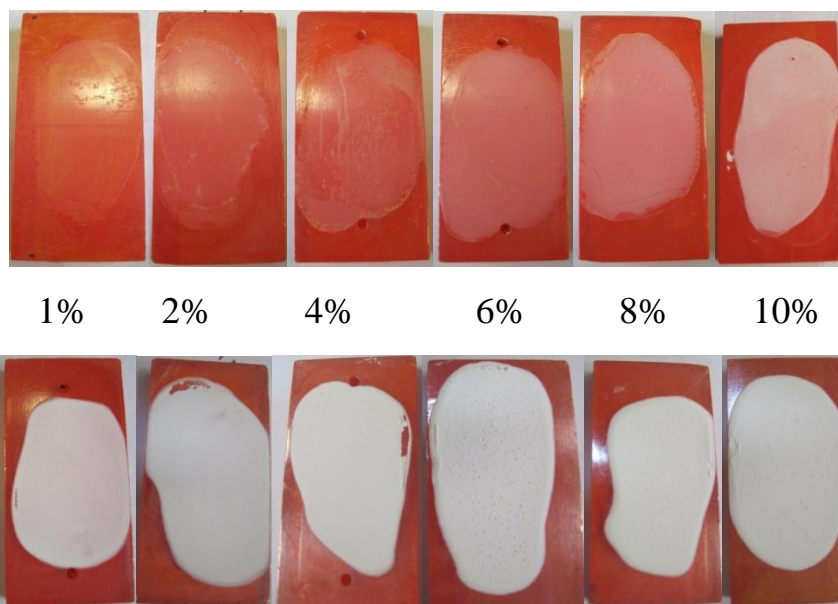


Рис. 2.1. Фотографии образцов суспензий карбоната кальция с различными концентрациями на окнах KRS-5.

Для оценки размеров рассеивающих частиц методами динамического светорассеяния и УФ спектроскопии готовились водные суспензии порошков наполнителей с различной процентной концентрацией их в воде. Значения концентраций менялись в достаточно широких пределах от 0,007% до 5%.

Для исследования порошков наполнителей методом ИК спектроскопии приготовленные суспензии также наносились на окна KRS-5 (рис 2.1.) и

высушивались до полного испарения воды. Затем записывались ИК спектры высушенных суспензий.

2.1.2. Пористые пленки ПЭ, ПП, ПС

Пористые пленки ПЭ были получены из линейного полиэтилена высокой плотности с $M_w = 2.5 \times 10^5$, $M_w/M_n = 4-5$ и температурой плавления $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$. Процесс изготовления пористых пленок включает ряд последовательных стадий: экструзия расплава полимера через щелевую фильеру при 200°C , одноосное растяжение при комнатной температуре (стадия порообразования), отжиг при 130°C и термофиксация сформированной пористой структуры выдерживанием при повышенной температуре [24,172]. С целью увеличения размера пор полученные в процессе холодной вытяжки пористые пленки (ПЭ-1) подвергали дополнительной вытяжке при повышенной температуре (горячая вытяжка). В работе исследовались пористые пленки ПЭ-1, а также пленки полученные одной (ПЭ-2) и двумя (ПЭ-3) последовательными горячими вытяжками при температуре 110°C . В качестве сравнительных образцов были использованы монолитные пленки ПЭ, полученные экструзией расплава полимера через фильеру.

Общую пористость образцов (P) измеряли гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле [172]:

$$P = [(\rho - \rho_{п})/\rho] \cdot 100 \% , \quad (2.1)$$

где ρ – плотность монолитного образца ПЭ высокой плотности, которая составляла 950 кг/м^3 , $\rho_{п}$ – плотность пористой пленки, определенная взвешиванием. Исследуемые пористые ПЭ пленки имели характеристики указанные в табл. 2.2.

Распределения по размерам сквозных каналов были измерены методом фильтрационной порометрии и рассчитаны по соотношению Пуазейля [173]. Подобным образом были приготовлены и пористые пленки ПП.

Таблица 2.2. Характеристики пористых пленок ПЭ

Свойства	ПЭ-1	ПЭ-2	ПЭ-3
Толщина, мкм	17	13	8
Общая пористость, %	39	52	58

Пористые пленки ПС на подложке из ПП готовились по технологии, описанной в работах [45–47]. Готовые образцы были предоставлены The College of Judea and Samaria, The Research Institute, Ariel, Israel.

2.1.3. Трековые мембраны

Трековые мембраны (ТМ) на основе ПЭТФ, ПП и ПК получают путем облучения монолитной полимерной пленки пучком ускоренных на циклотроне тяжелых ионов ксенона или криптона, а затем травят раствором щелочи до получения готовых пор (сквозные каналы). Трековые мембраны были предоставлены лабораторией ядерных процессов Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна) (табл. 2.3).

Таблица 2.3. Основные характеристики использующихся в работе трековых мембран

№	Образцы трековых мембран	Толщина, мкм	d пор, мкм (теоретический)
1	ПЭТФ	12	3,0
2	ПЭТФ	12	4,0
3	ПЭТФ	10	0,4
4	ПЭТФ	12	1,0
5	ПЭТФ	10	0,1
6	ПЭТФ	20	2,0
7	ПЭТФ	20	2,0
8	ПЭТФ	10	0,25
9	ПЭТФ	12	0,5
10	ПП	10	0,4
11	ПП	10	0,2
12	ПК	20	3,0
13	ПК	10	0,4

Для ТМ проводили модельные эксперименты по определению природы рассеяния (заполнение мембран иммерсионными жидкостями) и установлению корреляции интенсивности рассеяния с оптическими характеристиками среды (средний диаметр пор, распределение пор по размерам в объеме образца). В качестве иммерсионных жидкостей для заполнения пор в мембране использовались изопропиловый и изоамиловый спирт, бутанол, н-гептан, ПЭГ, глицерин и вазелиновое масло, показатели преломления которых представлены в табл. 2.4. Иммерсионные жидкости подобраны таким образом, чтобы разница между показателем преломления матрицы и жидкости изменялась плавно. Недостатком является то, что некоторые из представленных иммерсионных жидкостей являются летучими.

Таблица 2.4. Показатели преломления используемых иммерсионных жидкостей

<i>Жидкость</i>	<i>Показатель преломления n_d^{20} [171]</i>	<i>Жидкость</i>	<i>Показатель преломления n_d^{20} [143]</i>
Изопропиловый спирт	1,3776	Полиэтилен-гликоль (ПЭГ)	1,4580
Н-гептан	1,3876	глицерин	1,4744
бутанол	1,3993	Вазелиновое масло	1,5030
Изоамиловый спирт	1,4070		

Показатели преломления ПЭТФ, ПП и ПК при 20°C равны, соответственно 1,66, 1,49 и 1,59 [174].

2.1.4. Полимерные композиты

В работе использовались композиты двух типов: композиты, приготовленные из расплава полимера и композиты, приготовленные методом мокрого формования из раствора.

Композиты получали через расплав в двухшнековом экструдере «DSM 15» при скорости вращения 100 об/мин, время перемешивания составляло 5 мин. В табл. 2.5 представлены характеристики материала и наполнителя, используемых в настоящей работе.

Таблица 2.5. Состав полимерных композитов, полученных расплавленным методом

Полимерная матрица	Отношение коэффициентов преломления полимерной матрицы и наполнителей				
	Двуокись титана (TiO ₂)	Тальк	Карбонат кальция (CaCO ₃)	Монтмориллонит	УНВ
ПП	1,49/2,7	1,49/1,59	1,49/1,64	1,49/1,55	1,49/1,00
ПЭТФ	1,57/2,7	1,57/1,59	1,57/1,64	1,57/1,55	-
ПС	1,59/2,7	1,59/1,59	1,59/1,64	1,59/1,55	-

Методом мокрого формования композиты готовились из 10% раствора ПВС в воде при постепенном нагревании до 90°C и перемешивании. Для получения пленок использовали объемное наполнение и наполнение по массе.

При объемном наполнении в 1 мл 10% раствора ПВС приливали 1 мл суспензии порошка, такой процентной концентрацией, чтобы в объеме 2 мл получалась концентрация указанная далее на композитной пленке.

При наполнении по массе в 1 мл 10% раствора ПВС приливали 1 мл суспензии с массой порошка наполнителя составляющего соответственно 1, 3, 5, 7, 10 и 20%. Так например, пленку с 1% содержанием карбоната кальция готовили следующим образом: в 1 мл 10% водного раствора ПВС содержится 0,1 г сухого ПВС, 1% от массы ПВС составляет 0,001 г. Соответственно, в 1 мл раствора ПВС добавляем 1 мл водной суспензии с 0,001 г карбоната кальция, что соответствует 0,05% концентрации. Для пленок с наполнением 3% концентрация водной суспензии составляет 0,15%, 5% – 0,25%, 7% – 0,35%, 10% – 0,5%, 20% – 1%. Полимерные композиты, полученные методом мокрого формования и изученные в работе, приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6. Состав композитов, полученных методом мокрого формования

Полимер	Отношение коэффициент преломления ПВС и порошка				
	TiO ₂	CaCO ₃	Mmt	5CB	УНТ
ПВС	1,49/2,7	1,49/1,57	1,49/1,51	1,49/1,56	1,49/1,1

2.1.5. Термотропный жидкокристаллический полимер

Объектом изучения также являлись пленки термотропного полимера (ТП) поли-3,3'-бифенилен-(субероил-ди-4-оксибензоата) (рис.2.2):

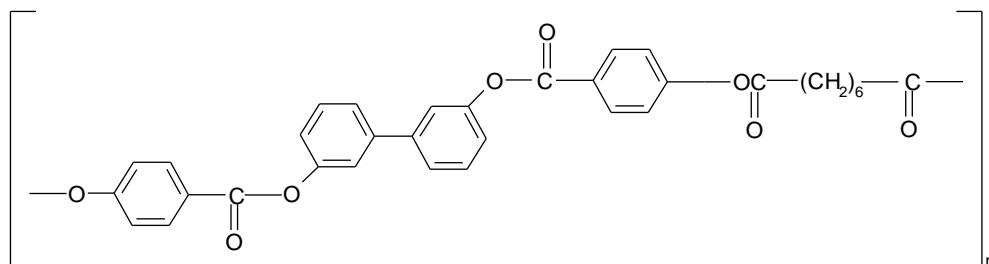


Рис. 2.2. Пленка термотропного полимера отлитая на окне из КВг

Температура стеклования для данного полимера составляет 76°C , структурные превращения внутри жидкокристаллической (ЖК) фазы происходят при температурах 120 и 150°C [175].

Изотропные пленки ТП получали из 1% раствора полимера в хлороформе путем нанесения раствора полимера на предметное стекло и последующей сушки при комнатной температуре до полного испарения растворителя из пленки. Толщина пленки составляла 9 мкм. Пленку помещали между двумя окнами из КВг в термокювету и регистрировали ИК спектры в режиме нагревания от 20 до 190°C и последующего естественного охлаждения до комнатной температуры.

2.2. Методы исследования полимерных дисперсных сред

В качестве основных методов исследования выбрана спектроскопия в ближнем, среднем и дальнем ИК, и УФ диапазоне. Кроме того, в работе использованы методы оптический и сканирующей электронной микроскопии, а также метод динамического рассеяния света (контролирующие методы).

2.2.1. Методы оптической и электронной микроскопии

Анализ морфологии пористых материалов, трековых мембран и полимерных композитов осуществляли с помощью:

- 1) метода оптической микроскопии на приборах «Neophot 30», «Hyperion 1000», «Axiotech» («Carl Zeiss») и «Olimpus» («Horiba»);
- 2) метода сканирующей электронной микроскопии на приборах «JEOL 6610LV» и «Hitachi SU8030».

Методы оптической и электронной микроскопии являлись контролирующими методами при проведении данных исследований. Они дают непосредственную информацию о правильности тех или иных результатов, полученных с помощью спектроскопического метода. Построение кривых распределения пор по размерам в пленке из данных оптической микроскопии осуществляли путем подсчета и измерения диаметра всех частиц на микрофотографии образца. В общем случае частицы были асимметричны, поэтому рассчитывали средний диаметр частиц. Гистограммы распределения частиц по размерам получали с помощью программы «ImagePro 6.0».

2.2.2. Метод динамического рассеяния света

Динамическое светорассеяние (ДСР) – Dynamic light scattering (DLS), также известное как фотонная корреляционная спектроскопия (photon correlation spectroscopy (PCS)) представляет собой метод измерения размеров частиц, обычно в субмикронном диапазоне.



Рис. 2.3. Анализатор «Zetasizer ZS» («Malvern Instruments Ltd.», Великобритания) с He-Ne лазером ($\lambda=633$ нм) мощностью 4 мВт

наполнителей описанных выше в разделе 2.1.1.

Размер субмикронных частиц определяется методом ДСР путем измерения коэффициента диффузии дисперсных частиц на основе анализа динамических флуктуаций интенсивности рассеянного света. Дисперсные частицы, взвешенные в жидкости, участвуют в тепловом броуновском движении. Метод ДСР позволяет измерить коэффициент диффузии этих частиц и, следовательно, размер дисперсных частиц, который связан с коэффициентом диффузии.

На основании измеренной скорости броуновского движения непосредственно рассчитывается коэффициент поступательной диффузии D частиц. Этот коэффициент диффузии связан с гидродинамическим диаметром частиц (D_H) уравнением Стокса-Эйнштейна:

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (2.2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя. Нижний размерный предел метода ДСР определяется интенсивностью избыточного рассеяния. Избыточное рассеяние есть разница между рассеянием от исследуемой молекулы или частицы и дисперсанта, в котором она находится. Эта разница в свою очередь, зависит от нескольких факторов, таких как показатели преломления частицы и дисперсанта, концентрация образца, мощность и длина волны используемого лазера,

В данной работе с помощью метода ДСР на приборе «Zetasizer ZS» фирмы «Malvern Instruments Ltd.» (рис. 2.3) измерен размер частиц наполнителя в водной суспензии. Эксперименты методом ДСР проводили в лабораторных условиях при температуре 23°C с пробами суспензий порошков

чувствительность детектора и оптическая конфигурация анализатора. Чем меньше размер частицы, тем меньше интенсивность избыточного рассеяния.

В зависимости от модели анализатора «Zetasizer Nano ZS» имеются различия в оптической компоновке (рис. 2.5). Эти различия обусловлены углом детектирования рассеянного света: 173° – оптическая компоновка (А) и 90° – оптическая компоновка (В). В процессе измерения размера частиц луч света, испускаемый лазером (1), проходит через аттенюатор (4) и попадает в кювету с образцом (2). Рассеянный частицами образца свет регистрируется детектором (3). Затем электрический сигнал детектора, пропорциональный интенсивности света, обрабатывается коррелятором (5) по математическим алгоритмам, заложенным в программном обеспечении, и вычисленный результат в виде соответствующих параметров размеров частиц отображается на экране компьютера (6). Аттенюатор применяется для ослабления интенсивности света, падающего на образец луча, поскольку интенсивность рассеянного частицами света может оказаться вне пределов чувствительности детектора из-за излишней концентрации частиц в образце.



Рис. 2.4. Схема измерения размеров частиц на анализаторе «ZetasizerNano» [176]

Необходимый уровень ослабления света аттенюатором подбирается автоматически программным обеспечением анализатора. Регистрация

рассеянного света на угле 173° осуществлена в анализаторе «ZetasizerNano» на основе запатентованной технологии детектирования обратного рассеяния света – NIBS (Non-Invasive Back-Scatter), что позволяет проводить измерения размеров частиц в широком диапазоне концентраций.

2.2.3. Методы оптической спектроскопии

Метод ИК спектроскопии в ближней, средней и дальней областях

В данной работе основным методом изучения являлся метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. В настоящее время он является одним из наиболее распространенных методов исследования полимеров и полимерных материалов. Широкое распространение этого метода по сравнению с другими физическими и химическими методами обусловлено доступностью и надежностью современных серийных ИК спектрометров, высокой скоростью выполнения анализа, высоким уровнем экспериментальной техники спектрального исследования полимерных систем. Кроме того, в процессе анализа полимер практически не подвергается деструкции.

Инфракрасное излучение охватывает участок электромагнитного спектра с волновыми числами от ~ 13000 до 10 см^{-1} [177], или длинами волн от $0,78$ до 1000 мкм . ИК диапазон граничит с видимой областью электромагнитного спектра при высоких частотах и микроволновой областью при низких частотах.

Положение полос ИК поглощения, как правило, представляют в виде либо волновых чисел (ν), либо длин волн (λ). Волновое число определяет число волн на единицу длины. Таким образом, волновые числа прямо пропорциональны частоте, а также энергии поглощения ИК излучения. Единицы волнового числа (см^{-1} , обратные сантиметры) чаще используются в современных ИК приборах, которые имеют линейную шкалу см^{-1} . В отличие от этого, длина волны обратно пропорциональна частоте. В настоящее время рекомендуется единица длина волны мкм (микромметр), но μ (микрон)

используется в старой литературе. Связь между волновым числом и длиной волны выражается следующим уравнением:

$$\bar{\nu} \text{ (в см}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (в мкм)}} \cdot 10^4. \quad (2.3)$$

Информацию поглощении ИК излучения обычно представляют в виде спектра с длиной волны или волнового числа в качестве оси x и интенсивности поглощения или пропускания (в %), как оси y .

Пропускание T представляет собой отношение мощности излучения, передаваемого образца (I) к лучистой падающей мощности на образце (I_0). Поглощение (A) представляет собой логарифм по основанию I_0 от обратного пропускания (T).

$$A = \log_{10}(1/T) = -\log_{10}T = -\log_{10}I/I_0. \quad (2.4)$$

Спектры пропускания обеспечивает лучшую контрастность между интенсивностями сильных и слабых полос пропускания, потому что располагаются в диапазоне от 0 до 100%, тогда как величина поглощения (безразмерная величина) колеблется от нуля до бесконечности.

ИК область спектра включает в себя ближнюю ИК (Near IR), среднюю ИК (Mid IR), и дальнюю ИК (Far IR) области (табл. 2.7) [177].

Таблица 2.7. Характеристики ИК области излучения.

	Ближняя ИК область	Средняя ИК область	Дальняя ИК область
Волновое число, см ⁻¹	13000-4000	4000-200	200-10
Длина волны, мкм	0,78 – 2,5	2,5 – 50	50 – 1000

Метод дальней ИК спектроскопии требует использования специализированных оптических материалов и источников. Она используется для анализа органических, неорганических и металлоорганических соединений с тяжелыми атомами (массовое число выше 19). Это дает полезную информацию при структурных исследованиях, таких как установление типа конформации, величины межмолекулярного взаимодействия, динамики пространственной решетки полимера.

Метод ближней ИК спектроскопии не требует особой подготовки образца. Он предлагает высокоскоростной качественный и количественный анализ. Инструменты для ближней ИК спектроскопии часто могут включать УФ и видимый диапазоны спектра и в сочетании с волоконно-оптическим устройством могут использоваться для дистанционного анализа. Ближняя ИК-спектроскопия представляет повышенный интерес, особенно в приложениях по управлению и контролю технологическим процессом.

Спектры образцов записывались на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker» (рис. 2.5) в среднем ИК диапазоне ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ или $2,5\text{--}25\text{ мкм}$) и на Фурье-ИК спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker» (рис. 2.6) в ближнем ИК ($10000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ или $1\text{--}2,5\text{ мкм}$), в среднем ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ или $2,5\text{--}25\text{ мкм}$) и дальнем ИК ($400\text{--}50\text{ см}^{-1}$ или $25\text{--}200\text{ мкм}$) диапазонах.



Рис. 2.5. ИК-Фурье спектрометр «Equinox 55» фирмы «Bruker» с термокуветой



Рис. 2.6. ИК-Фурье спектрометр «Vertex 70» фирмы «Bruker»

Метод УФ спектроскопии

Спектроскопия в УФ и видимой областях спектра – это раздел оптической спектроскопии, который включает получение, исследование и применение спектров пропускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой ($120\text{--}400\text{ нм}$) и видимой ($380\text{--}780\text{ нм}$) областях спектра. Молекулярные спектры, наблюдаемые в УФ и видимых областях спектра, связаны с переходами между электронными состояниями.



Рис. 2.7. УФ спектрометр «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific»

УФ спектры пропускания пленок пористых материалов, трековых мембран и полимерных композитов записывали на отрезке спектра, соответствующего УФ, видимому и ближнему ИК диапазонам (190 – 1100 нм), на УФ спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific» (рис. 2.7). УФ и видимые спектры водных суспензий порошков наполнителей регистрировались в кварцевой кювете толщиной 1 см.

УФ спектры пропускания пленок пористых материалов, трековых мембран и полимерных композитов записывали на отрезке спектра, соответствующего УФ, видимому и ближнему ИК диапазонам (190 – 1100 нм), на УФ спектрометре «Evolution

2.2.4. Методика обработки спектров

При прохождении электромагнитного излучения через «мутную» среду (образец толщиной l) 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 . Коэффициент экстинкции (или ослабления) излучения ε включает в себя поглощательную ε_A и рассеивающую ε_S части. Математически это можно выразить следующим образом [178,179]:

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_S \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I_T} = \frac{D}{l} \text{ или } D = \varepsilon_A l = k_A c l, \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_S = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_S} = \frac{S}{l} \text{ или } S = \varepsilon_S l \sim k_S c l. \quad (2.7)$$

Здесь 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 хорошего проявления эффекта рассеяния в ИК спектре образца необходимо, чтобы выполнялись следующие условия [178,179]

$$|\rho_M - \rho_H| \gg 0; |n_M - n_H| \gg 0 \quad (2.8)$$

где ρ_M , n_M и ρ_H , n_H – соответственно плотность и показатель преломления вещества матрицы или наполнителя.

Выражение (2.6) представляет из себя уравнение Бугера-Ламберта-Бера [178,179]. Если избавиться от поглощательной компоненты (например, вычитанием из спектра рассеивающего материала спектр нерассеивающего образца, т.е. $\epsilon_A=0$), ослабление интенсивности падающего излучения будет определяться только рассеянием, происходящим в толщине образца. Учитывая тот факт, что интенсивность рассеяния максимальна для случая дифракционного рассеяния (рис. 1.21), сканирование по длинам волн дает картину рассеяния излучения дисперсной системой, а дифференцирование кривой рассеяния – информацию о ее структурных характеристиках (распределение частиц по размерам) [178,179]. На рис. 2.8 схематически представлены упрощенные структурные модели объектов, к которым в работе применили разрабатываемую спектроскопическую методику.

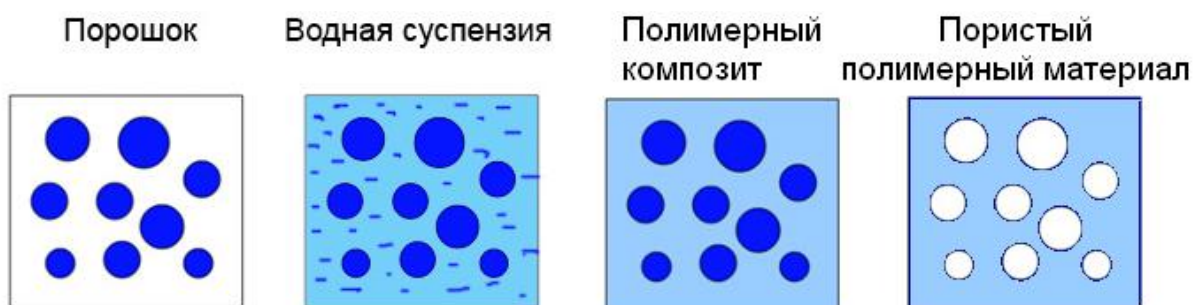


Рис.2.8. Упрощенные структурные модели исследуемых объектов. Синий цвет – наполнитель, белый – воздух, голубой – полимерная матрица

Обработка ИК спектров осуществлялась в программах OPUS и Origin. Распределение рассеивающих частиц по размерам определяли по следующей схеме [180]:

- 1) Выделяем из ИК спектра компоненту, связанную с рассеянием на частицах наполнителя или порах (рис.2.9). Базовая коррекция начального спектра нужна для того, чтобы средствами программы OPUS убрать из спектра полосы поглощения характерные образцу ($\epsilon_A=0$), тем самым получая «спектр вычитания».

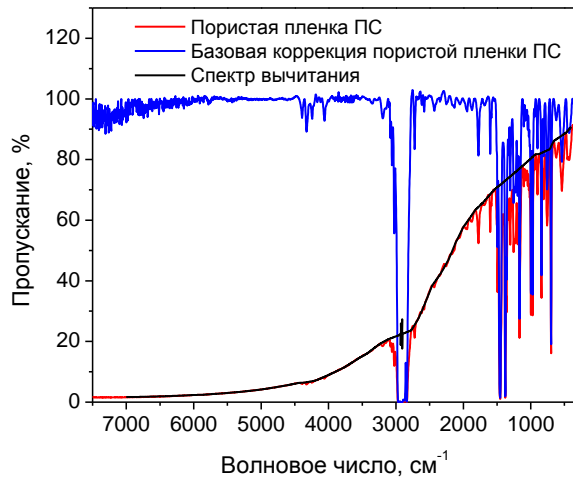


Рис. 2.9. ИК спектр пропускания в среднем ИК диапазоне пористой пленки ПС, базовая коррекция его спектра и «спектр вычитания».

- 2) «Спектр вычитания», являющийся результатом вычитания из общего спектра пропускания образца его спектра поглощения средствами программы OPUS представлен на рис. 2.10а, а спектр рассеяния на рис. 2.10б.

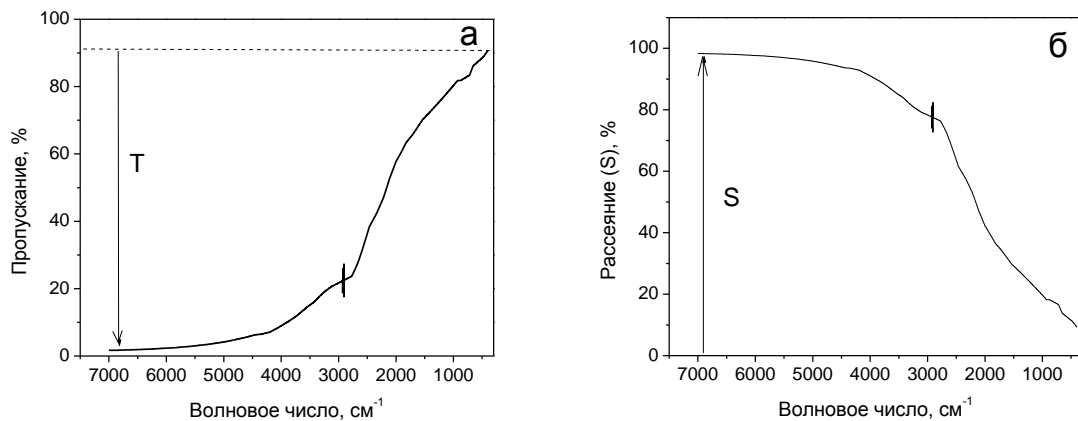


Рис. 2.10. «Спектр вычитания» пористого образца (а) и спектр его рассеяния (б), полученные на основе данных рис. 2.10

- 3) Аппроксимируем «спектр вычитания» к функции вида $y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}}$

(рис. 2.11а);

- 4) Переводим результат аппроксимации из обратных сантиметров в микрометры по оси X (т.е. переходим от волнового числа к длине волны) (рис. 2.11б);

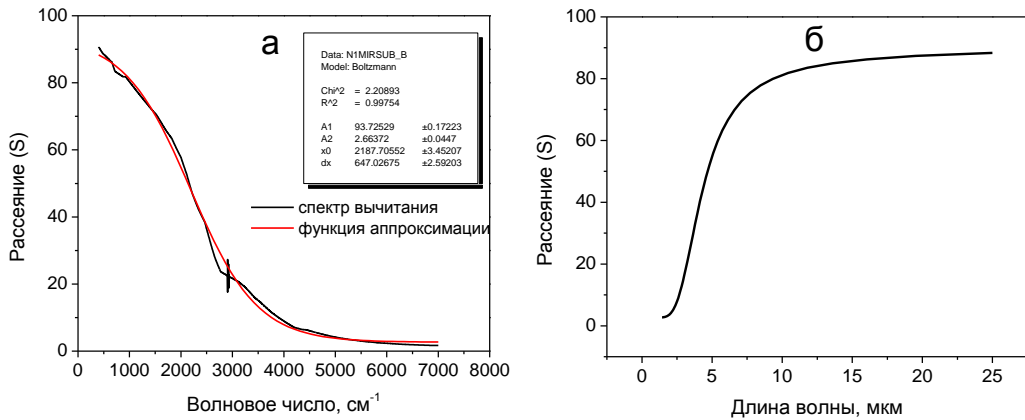


Рис. 2.11. «Спектр вычитания» и функция, к которой он аппроксимирован (а); функция аппроксимации, переведенная из координаты см^{-1} в $\mu\text{м}$ (б)

- 5) Дифференцируем кривую (рис. 2.11б) по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния) и получаем распределение рассеивающих частиц по размерам (рис. 2.12). При этом положение максимума на кривой распределения будет соответствовать наиболее вероятному размеру рассеивающих частиц, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния будут пропорциональны концентрации рассеивающих частиц.

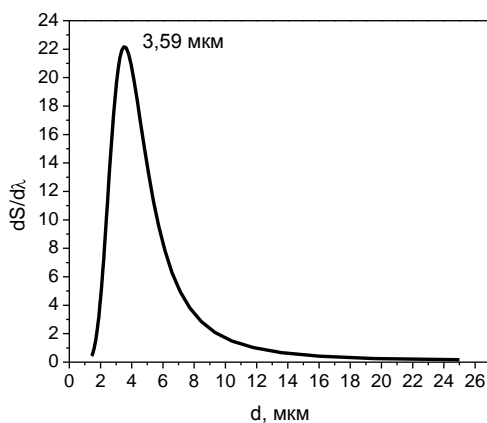


Рис. 2.12. Распределение пор по размерам с наиболее вероятным размером пор $d=3,59$ $\mu\text{м}$ для пористой пленки ПС

Принципы, используемые для извлечения информации о диаметре рассеивающих частиц и их распределении по размерам для метода УФ спектроскопии, аналогичны выше описанным для метода ИК спектроскопии, так как в оптическом диапазоне спектра действуют одни и те же законы оптики.

ГЛАВА 3. ПРОЯВЛЕНИЕ РАССЕЯНИЯ В СПЕКТРАХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

3.1. Эффекты рассеяния в пористых полимерных материалах

К полимерным дисперсным системам, исследуемым в данной работе, мы относим пористые полимерные материалы, полимерные композиты, полимерные смеси и суспензии порошков, которые наиболее часто используются как наполнители при производстве полимерных материалов. Из-за наличия неоднородностей различной природы (поры, частицы наполнителя) в полимерном материале на них происходит упругое рассеяние света.

В том случае, когда размер пор сопоставим с длиной волны падающего электромагнитного излучения, в ИК спектрах наблюдается эффект сильного рассеяния света, особенно в высокочастотной области ИК спектра (происходит существенное снижение пропускания за счет эффекта рассеяния, и спектр пористого материала имеет характерный S-образный вид) (рис. 3.1).

Описанный эффект рассеяния справедлив для всего оптического диапазона. На рис.3.1 представлены спектры трековых мембран (ТМ) с различным диаметром пор, записанные в УФ, видимом, ближнем, среднем и дальнем ИК диапазонах излучения. С ростом диаметра пор характерный перегиб в спектрах сдвигается в сторону меньших значений волновых чисел (больших значений длин волн). Если в образце присутствуют поры нанометрового размера, то рассеяние наблюдается в УФ и видимой областях электромагнитного спектра, если же поры имеют микронный размер, то рассеяние можно наблюдать в ближнем, среднем и дальнем ИК диапазоне. Рис. 3.1 демонстрирует, что УФ и ИК спектры пропускания являются ожидаемым дополнением друг друга, образуя единый спектр.

При заполнении пор (сквозных каналов) трековых мембран на основе ПП и ПЭТФ различными иммерсионными жидкостями было установлено, что при этом по-разному изменяется светопропускание в пленке. Влияние

различных иммерсионных жидкостей на УФ спектр ТМ из ПП и ПЭТФ демонстрирует рис. 3.2.

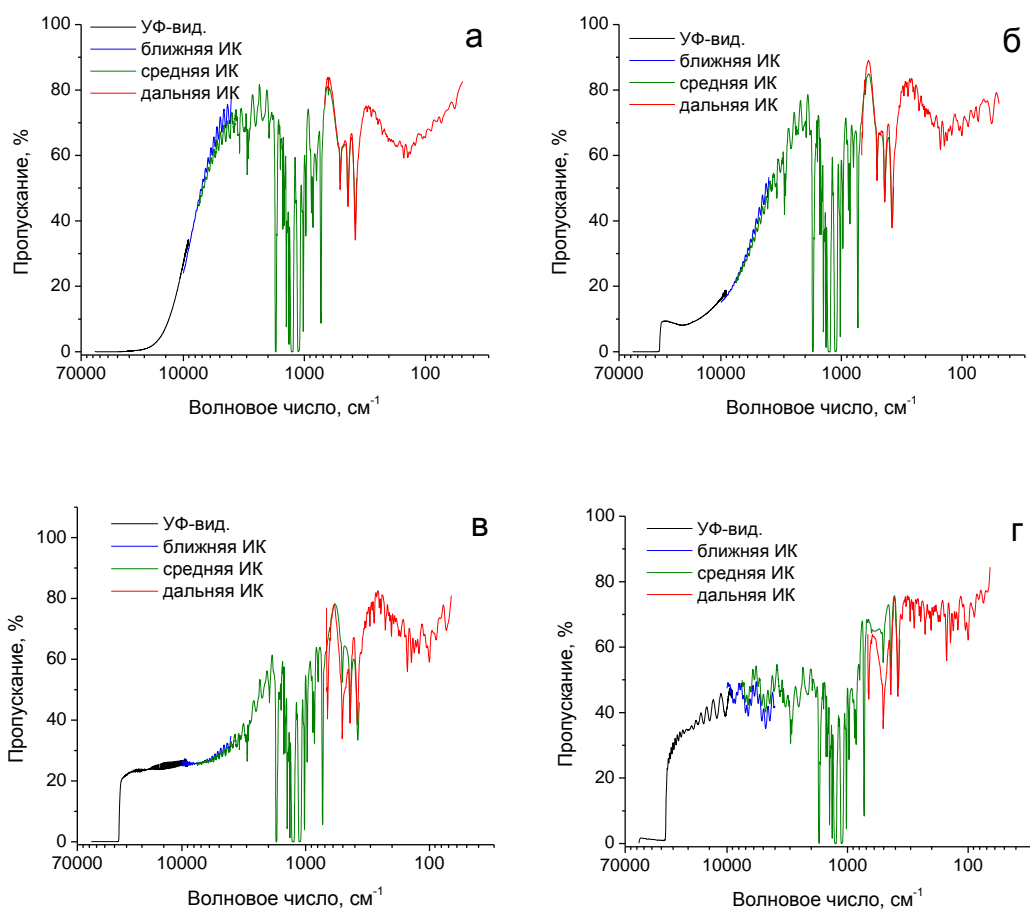


Рис. 3.1. Спектры пропускания трековых мембран из ПЭТФ с размером треков 0,1 (а), 0,4 (б), 1,0 (в) и 4,0 мкм (г). Спектры записаны в УФ, видимой и ИК (ближней, средней и дальней) областях

Как видно из рисунка, из всех жидкостей, используемых в работе, самые интересные результаты показывает вазелиновое масло, так как практически полностью устраняет эффект рассеяния в УФ спектре ТМ на основе ПП (рис. 3.2 б). В случае ТМ ПЭТФ (рис. 3.2 а) разница в показателях преломления полимера и жидкости остается все же большей и рассеяние в спектре сохраняется.

Использование других жидкостей, показатель преломления которых отличается от показателя преломления матрицы, привело к следующим результатам. Глицерин и ПЭГ достаточно хорошо наполняет поры, но ему на это требуется больше времени, по сравнению с вазелиновым маслом, так как

его сродство с полимером хуже. Вследствие этого глицерин и ПЭГ не так хорошо устраняют рассеяние, по сравнению с вазелиновым маслом. Гептан, бутанол, изопропиловый и изоамиловый спирты заполняют поры очень хорошо, однако вследствие того, что они быстро испаряются, не происходит существенного снижения рассеяния.

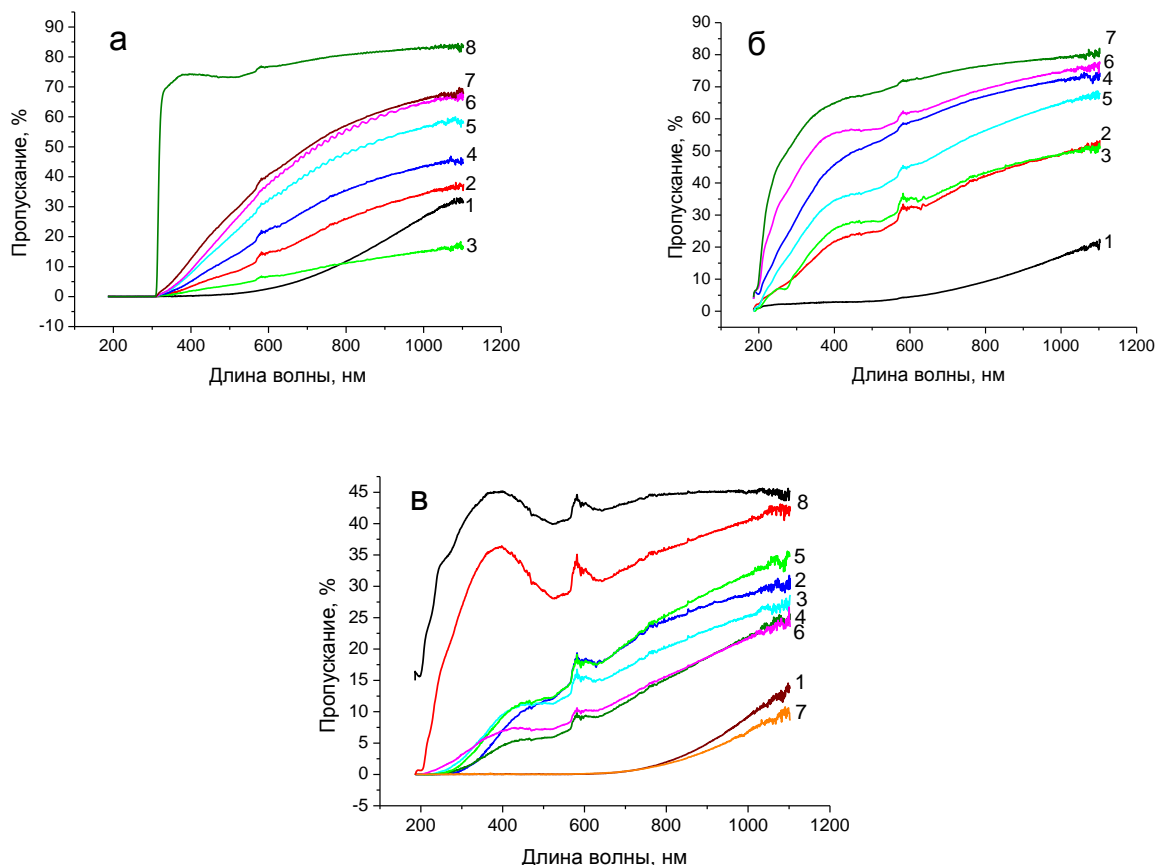


Рис. 3.2. Спектры пропускания пленочных трековых мембран ПЭТФ (а) и ПП (б), наполненные иммерсионными жидкостями, в УФ и видимой областях: а - исходная пленочная мембрана ПЭТФ (1), мембрана наполнена изопропиловым спиртом (2), гептаном (3), бутанолом-1 (4), ПЭГ 400 (5), глицерином (6), вазелиновым маслом (7), непористая пленка ПЭТФ (8); б - исходная пленочная мембрана ПП (1), мембрана наполнена бутанолом-1 (2), изоамиловым спиртом (3), ПЭГ 400 (4), глицерином (5), вазелиновым маслом (6), непористая пленка ПП (7); в - исходная пленочная мембрана ПЭ (1), мембрана наполнена изопропиловым спиртом (2), н-гептаном (3), бутанолом-1 (4), изоамиловым спиртом (5), ПЭГ 400 (6), глицерином (7), вазелиновым маслом (8)

Полученные данные, позволяют считать, что особый вид спектра обусловлен наличием пор в материале и рассеянием на них УФ и видимого излучения. Можно утверждать, что для нивелирования эффекта рассеяния

следует использовать иммерсионную жидкость с показателем преломления, близким к значению n_d^{20} образца (условие (2.8)), а также необходимо хорошее сродство между жидкостью и полимером.

3.2. Эффекты рассеяния в наполненных полимерных материалах

Согласно принципу Бабине [181], рассеяние электромагнитного излучения на отверстиях (порах) идентично рассеянию на твердых частицах. Анализируя ИК спектры пропускания полимерных композитов (рис. 3.3) можно отметить, что уменьшение светопропускания с ростом концентрации наполнителя, по сравнению с пропусканием исходной полимерной пленки, неодинаково для различных композиций полимер–наполнитель. Наибольшее снижение пропускания обнаружено в случае наполнения полимерной матрицы двуокисью титана (на рис. 3.3 *а*). Для полимерных композитов с двуокисью титана лучше всего выполняется условие (4) – разница между коэффициентами преломления полимерной матрицы и наполнителем максимальна. Установлено также, что во всех композитах с тальком практически не наблюдается снижения пропускания (рис. 3.3 *з*). Однако в системах с карбонатом кальция, имеющим близкий с тальком коэффициент преломления, снижение пропускания происходит (рис. 3.3 *б*), но в меньшей степени, чем в композитах с TiO_2 . Что касается монтмориллонита, то оказалось, что эффект снижения пропускания проявляется слабее, чем для карбоната кальция (рис. 3.3 *в*), и зависит в большей степени от типа полимерной матрицы.

На ТЭМ снимках полимерных композитов, представленных на рис. 3.4, хорошо видно, что форма и размер частиц различных наполнителей сильно отличаются. Исходные частицы монтмориллонита, по сравнению с другими наполнителями, обладают наименьшими (нанометровыми) размерами и в

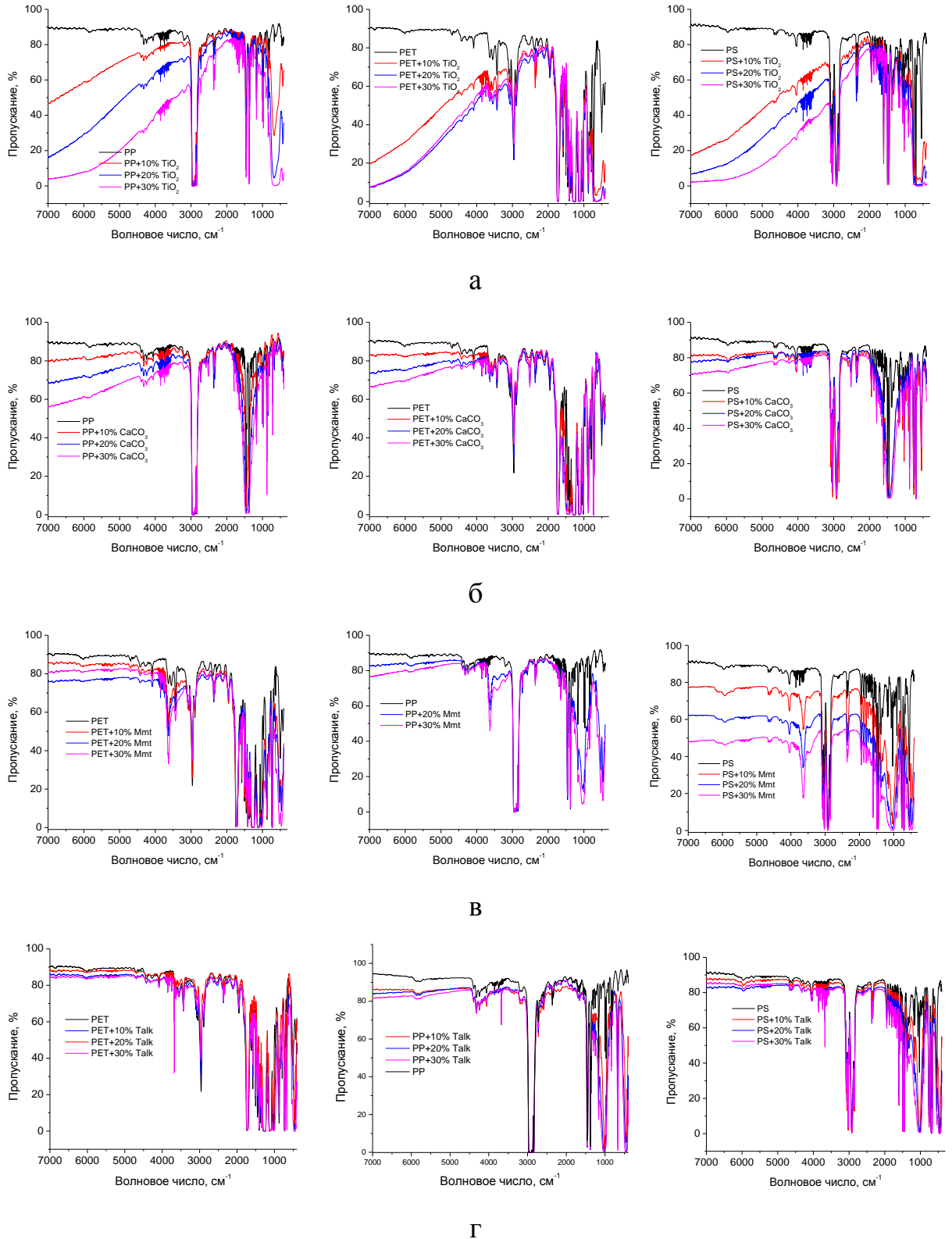


Рис. 3.3. ИК спектры пропускания полимерных композитов на основе ПП, ПЭТФ и ПС, наполненных частицами TiO_2 (а), CaCO_3 (б), Ммт (в) и талька (г) разной концентрации

микронном ИК диапазоне они начинают «проявляться» (приводят к снижению светопропускания) только при больших степенях наполнения из-за агрегации частиц наполнителя.

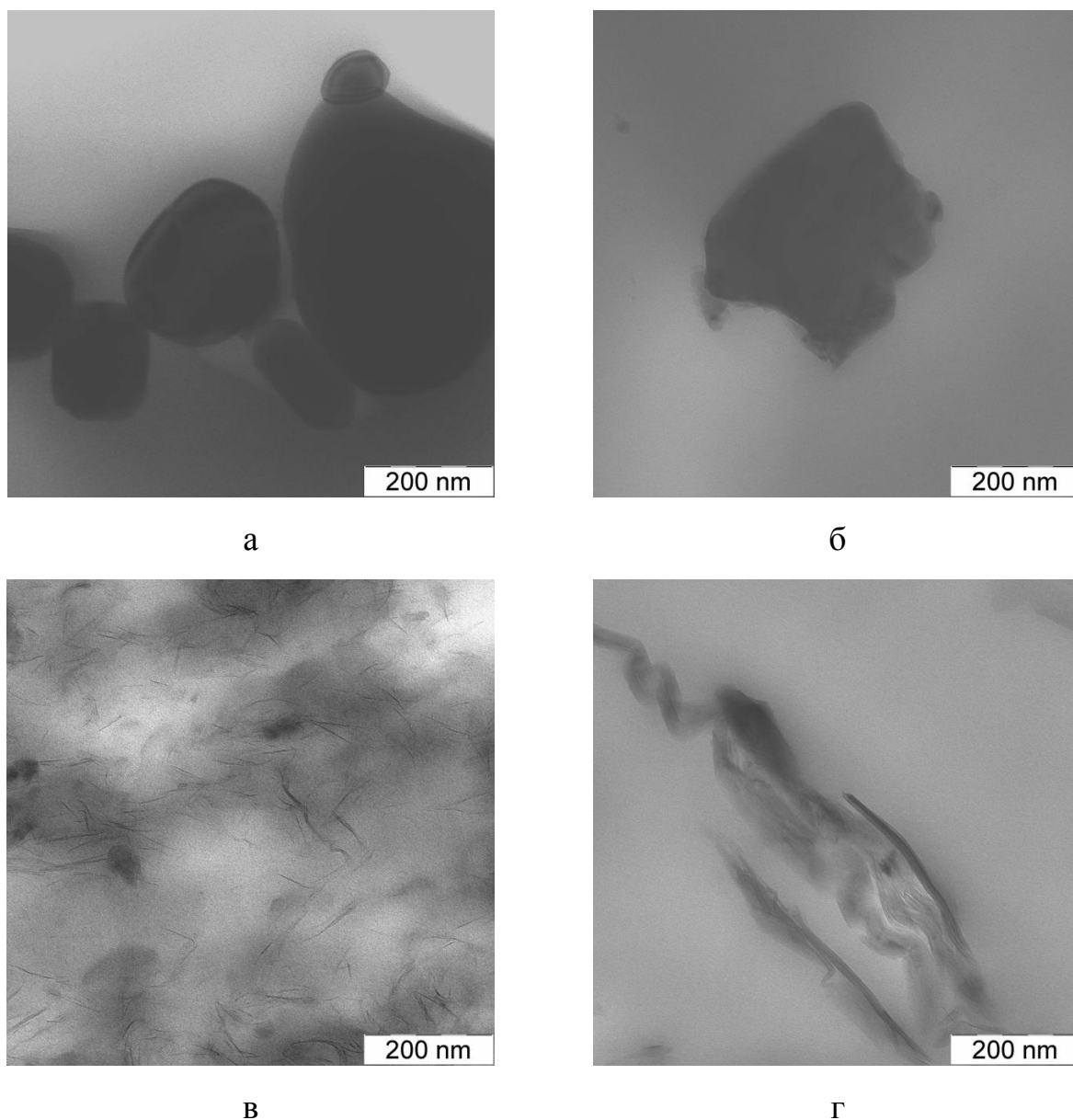


Рис. 3.4. ТЭМ снимки полимерных композитов ПП+10% TiO_2 (а), ПП+20% CaCO_3 (б), ПКА+12% Ммт (в), ПП+30 % талька (г) [182]

На рис.3.5 представлены ИК спектры пропускания композитов ПП/ CaCO_3 и ПП/ TiO_2 с различной степенью наполнения во всем диапазоне длин волн. С ростом концентрации наполнителя в полимерной матрице S-образный перегиб, характеризующий рассеяние, смещается из УФ и видимой

области в ближнюю ИК область (рис. 5а,б и 5в,г) вследствие образования агрегатов из частиц наполнителя.

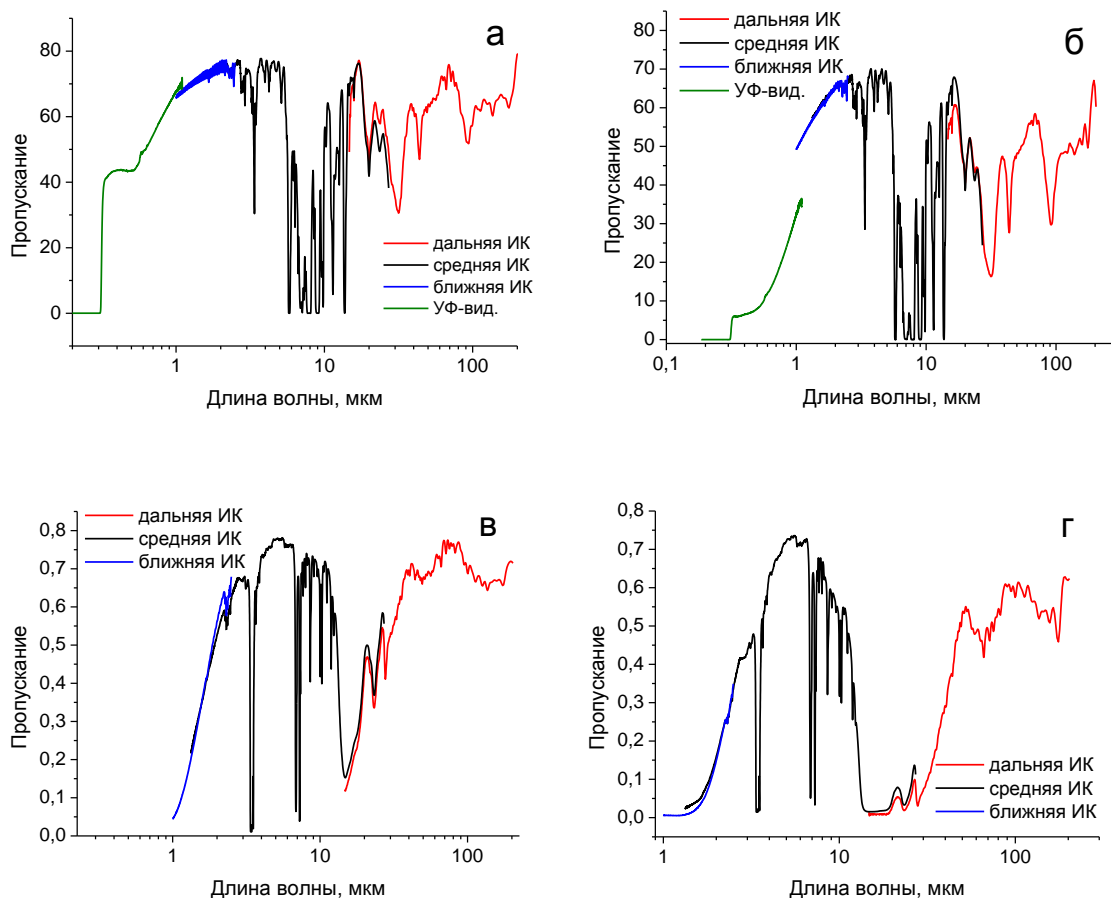


Рис. 3.5. ИК спектры пропускания полимерных композитов на основе ПЭТФ, наполненных CaCO_3 с концентрацией 10 (а) и 30% (б) и на основе ПП, наполненных TiO_2 с концентрацией 10 (в) и 30% (г). Спектры записаны в ближней, средней и дальней ИК области.

Более детальное изучение оптического спектра пленок полимерных композитов ПП/ TiO_2 позволяет выделить не один, а два характерных перегиба в ближнем и дальнем ИК диапазонах (рис. 3.5 в,г). Это свидетельствует о наличии в образце частиц двух наиболее вероятных размеров (1,5–2,0 мкм и ~30 мкм). С ростом концентрации наполнителя рассеяние в дальнем ИК диапазоне также смещается в сторону больших длин волн. Это свидетельствует о том, что частицы наполнителя имеют бимодальное распределение по размерам, и с ростом степени наполнения происходит большая агрегация частиц наполнителя внутри полимерной

матрицы. Вследствие этого происходит сдвиг характерного S-образного перегиба в сторону больших длин волн.

3.3. Эффекты рассеяния в водных суспензиях

Метод УФ спектроскопии позволяет записывать спектры водных растворов веществ, поэтому можно легко наблюдать рассеяние на таких дисперсных системах, как водные суспензии порошков, наиболее часто используемых в качестве наполнителей для полимерных композитов. В качестве неорганических наполнителей в работе были использованы порошки карбоната кальция (CaCO_3), оксида титана (TiO_2) и монтмориллонита (Mmt) (рис. 3.6).

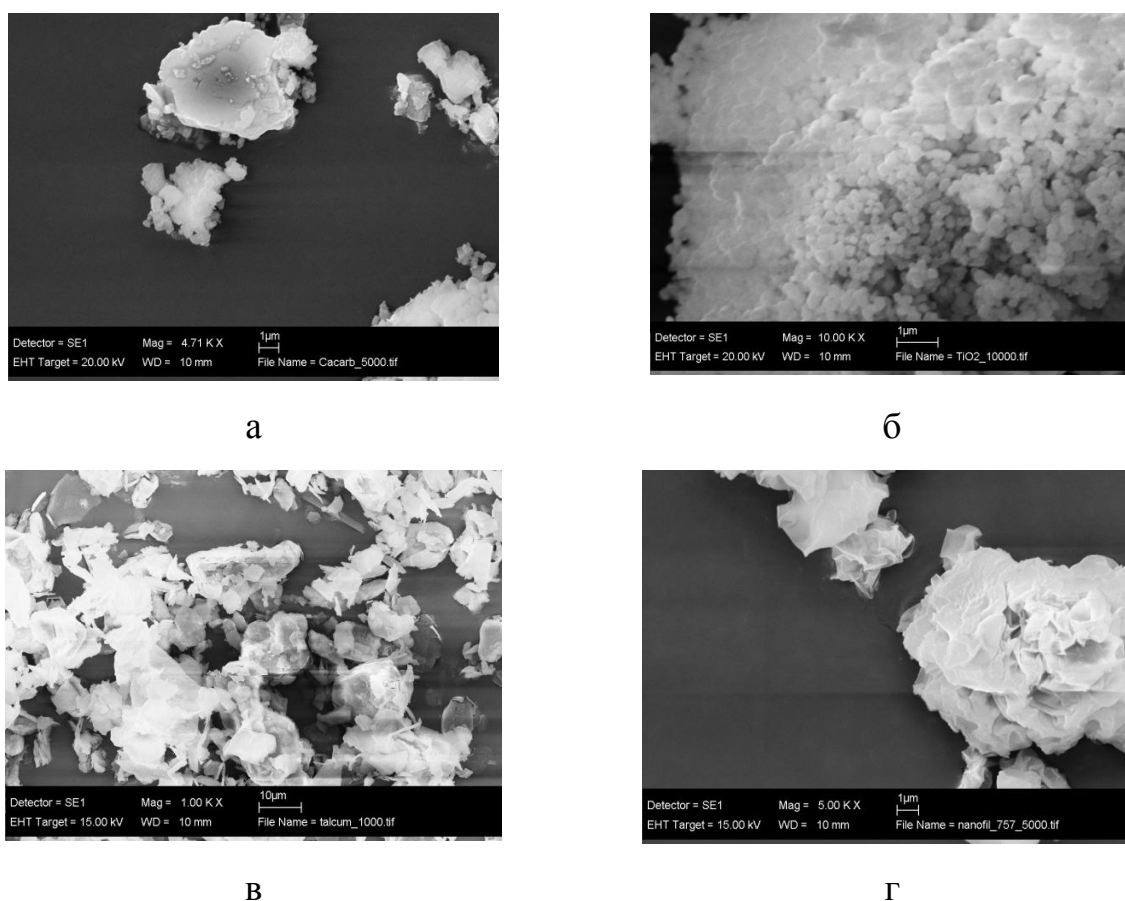


Рис. 3.6. Микрофотографии частиц карбоната кальция (а), оксида титана (б), талька (в) и монтмориллонита (в) [183]

Эффект рассеяния был обнаружен и в водных суспензиях порошков. Величина рассеяния зависела от показателя преломления, формы и размера частиц порошков. На рис. 3.7 представлены УФ спектры пропускания водных суспензий карбоната кальция, талька и монтмориллонита. Эти

порошки были выбраны как наиболее распространенные наполнители для полимерных композитов, различающиеся формой частиц (неправильная – для карбоната кальция и чешуйчатая для монтмориллонита) и показателем преломления (1,64, 1,59 и 1,55 для карбоната кальция, талька и монтмориллонита соответственно). С ростом концентрации порошка в суспензии пропускание в УФ спектрах во всех случаях уменьшалось и, в первую очередь, за счет рассеяния на частицах наполнителя и его агрегатах.

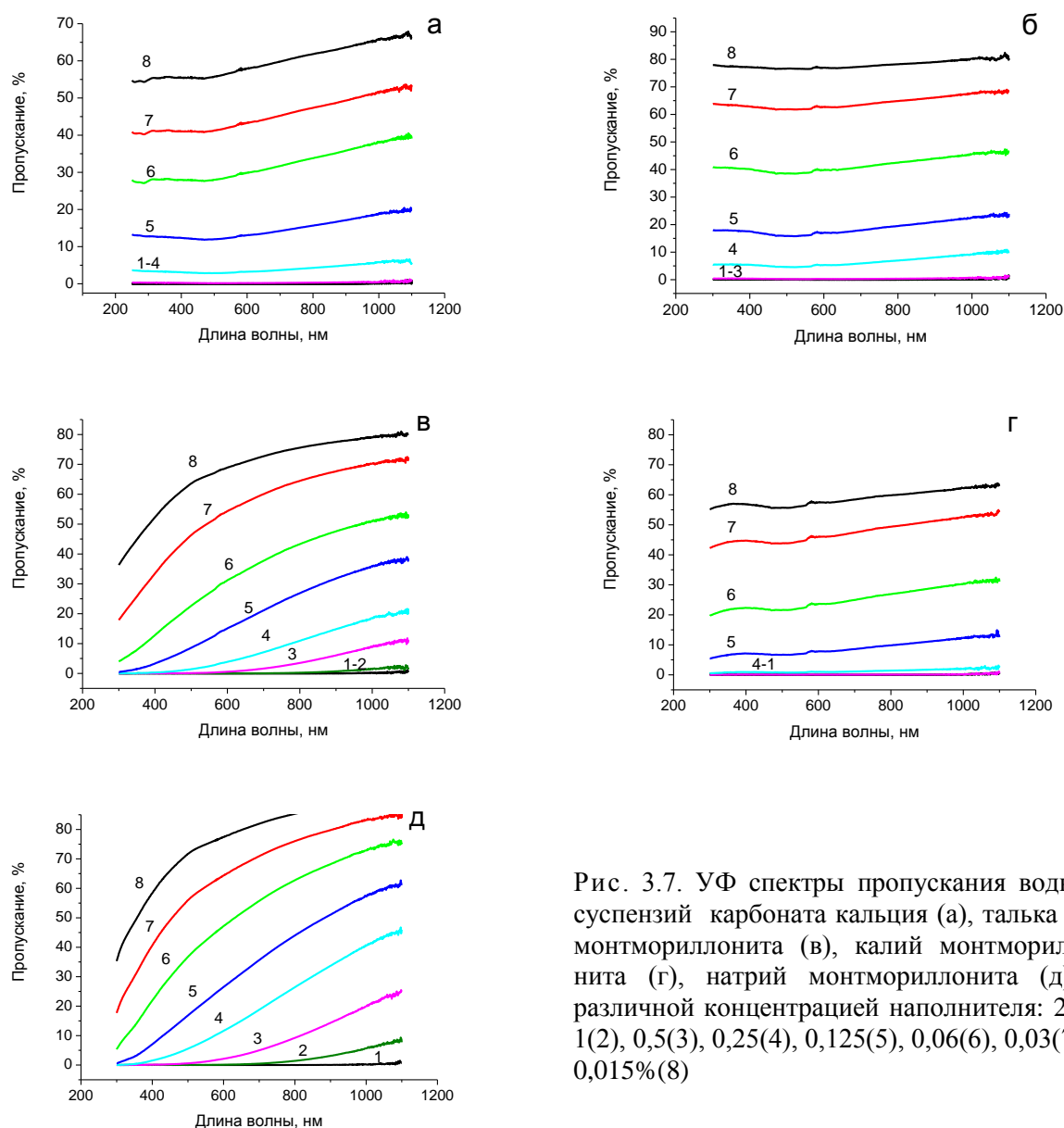


Рис. 3.7. УФ спектры пропускания водных суспензий карбоната кальция (а), талька (б), монтмориллонита (в), калий монтмориллонита (г), натрий монтмориллонита (д) с различной концентрацией наполнителя: 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015%(8)

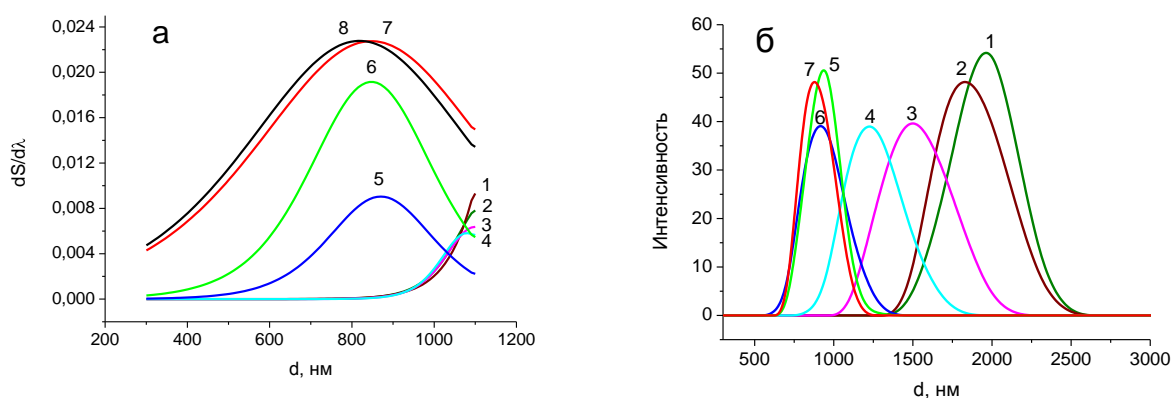
Также для всех спектров характерен S-образный перегиб, благодаря которому появляется возможность рассчитать размеры частиц по спектроскопической методике (см. выражения 2.5–2.8).

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

4.1. Определение размеров частиц в водных суспензиях

Поскольку в водных суспензиях порошков выполняется условие (2.8), то с помощью развиваемой нами спектроскопической методики можно получить распределение частиц порошков по размерам из спектров их водных суспензий. На рис. 4.1 *а, в, д, ж* даны распределения по размерам частиц карбоната кальция, талька и монтмориллонита, полученные из УФ спектров, представленных на рис. 3.7. Из приведенных данных видно, что с увеличением концентрации порошка в водной суспензии, происходит увеличение размеров частиц, что свидетельствует о происходящем в растворе процессе агрегации.

На этом же рисунке представлены кривые распределения рассеивающих частиц по размерам для рассматриваемых суспензий, полученные с помощью метода ДСР (рис. 4.1 *б, г, е, з*). Из приведенных распределений по размерам видно, что с увеличением концентрации порошка в водной суспензии, происходит увеличение размеров частиц, что свидетельствует о происходящем в растворе процессе агрегации. Так, для натрий монтмориллонита средний размер частиц при концентрации 0,125% составляет 900 нм, а при концентрации 0,015% – 400 нм.



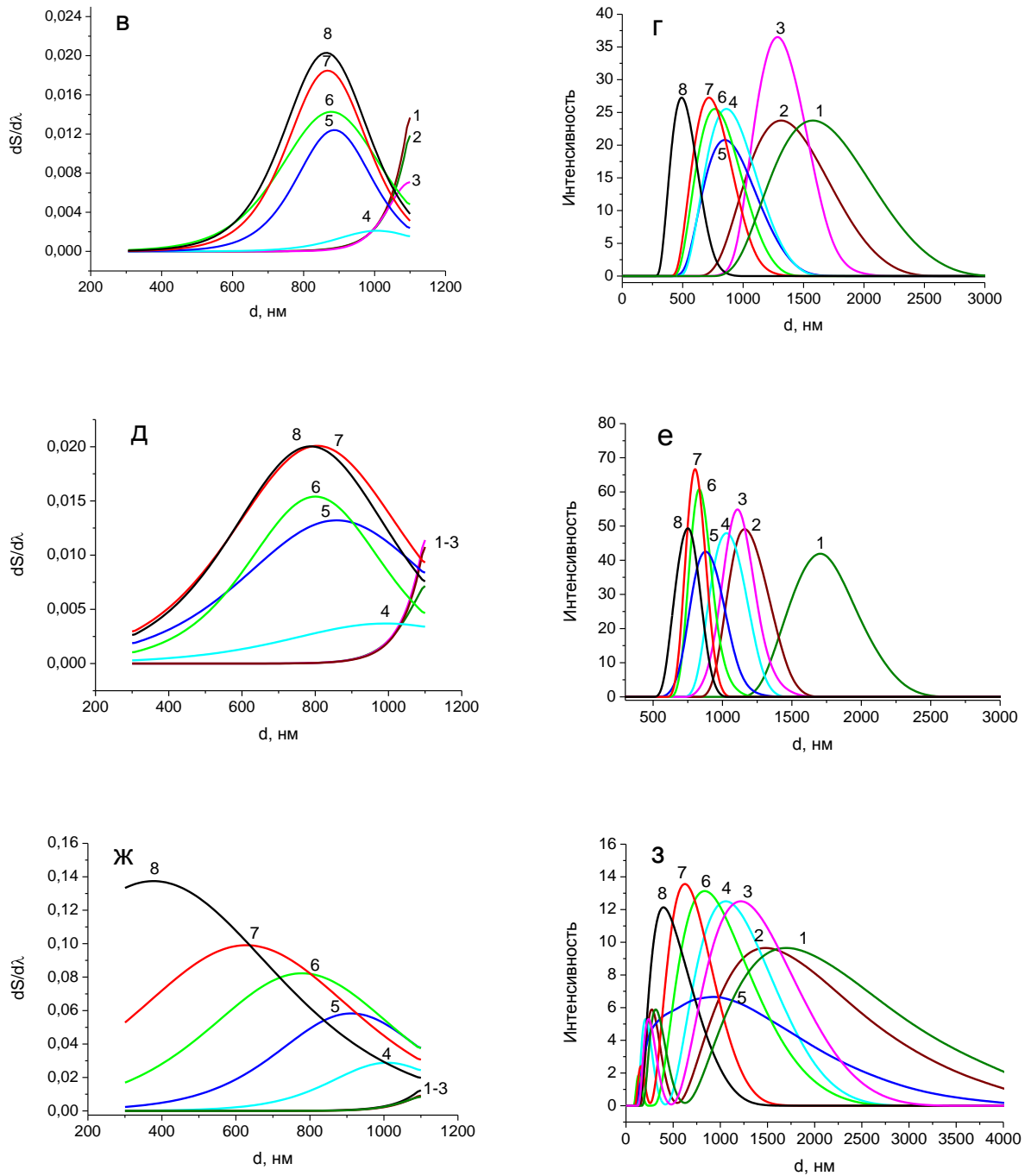


Рис. 4.1. Распределения частиц по размерам для карбоната кальция (*а*, *б*), талька (*в*, *г*), монтмориллонита (*д*, *е*), калий монтмориллонита (*ж*, *з*) и натрий монтмориллонита (*и*, *к*), полученные методами УФ спектроскопии (*а,в,д,ж*) и ДСР(*б,г,е,з*) соответственно при концентрациях 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015%(8)

Для сравнения результатов, полученных методами УФ спектроскопии и ДСР, построены зависимости размера рассеивающих частиц от концентрации наполнителя (рис.4.2). Видно, что оба метода дают практически совпадающие результаты во всем диапазоне исследуемых концентраций, что

дает право говорить о том, что метод УФ спектроскопии является эффективным и достоверным.

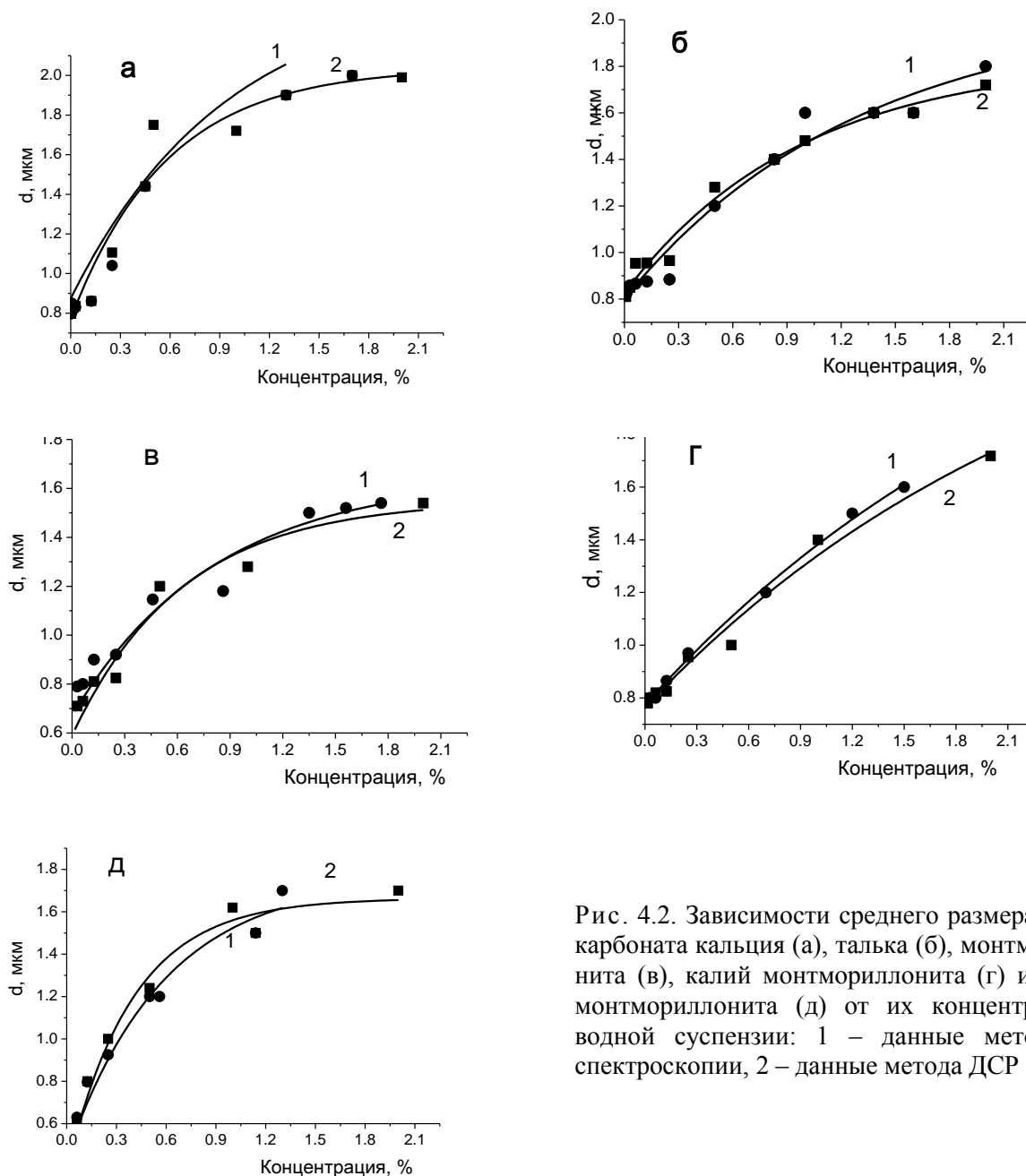


Рис. 4.2. Зависимости среднего размера частиц карбоната кальция (а), талька (б), монтмориллонита (в), калий монтмориллонита (г) и натрий монтмориллонита (д) от их концентрации в водной суспензии: 1 – данные метода УФ спектроскопии, 2 – данные метода ДСР

Однако надо иметь в виду, что возможности спектроскопической методики определения размеров частиц водных суспензий в УФ диапазоне, в отличие от метода ДСР, ограничены нижним пределом в 300 нм.

4.2. Определение среднего диаметра пор и распределения их по размерам в пористых полимерных материалах

Средний диаметр пор и распределение их по размерам – важнейшие характеристики пористого материала. При использовании пористых пленок в качестве микрофильтрационных мембран помимо необходимости высокой проницаемости предъявляются определенные требования к размеру пор. В связи с этим важной проблемой является разработка методов, позволяющих определять размеры пор, не разрушая образец.

Наиболее простым примером для демонстрации работоспособности спектроскопического метода в среднем ИК диапазоне являются образцы пористого ПС на подложке из ПП, приготовленные по методике, описанной в работах [45–47]. Тонкий пористый слой ПС на подложке из ПП получали выпариванием растворителя, при этом образовывался одиночный слой несквозных пор, перпендикулярно ориентированных к поверхности пленки ПП.

На рис. 4.3 *а* представлены спектры пропускания такого образца в УФ, видимой, ближней и средней ИК областях. Как видим из рисунка, спектр полипропиленовой подложки не имеет характерного рассеяния, а значит, не имеет рассеивающих центров, т.е. подложка является монолитной (рис. 4.3 *а*, спектр 1). Для пленки, где она представляет двухслойный материал, в спектрах пропускания наблюдается перегиб, свидетельствующий о наличии рассеивающих центров (пор). При записи спектров в разных местах пленки точка перегиба на спектрах сдвигалась (рис. 4.3 *б*), а значит, размеры пор в пленке имели разные размеры.

На рис. 4.3 *в* представлены распределения пор по размерам, отвечающие различным участкам пористой пленки. Как видим, наиболее вероятный размер пор изменяется от 2,8 до 4,2 мкм. Результаты, полученные с помощью метода ИК спектроскопии, полностью подтвердились данными электронно-микроскопических исследований.

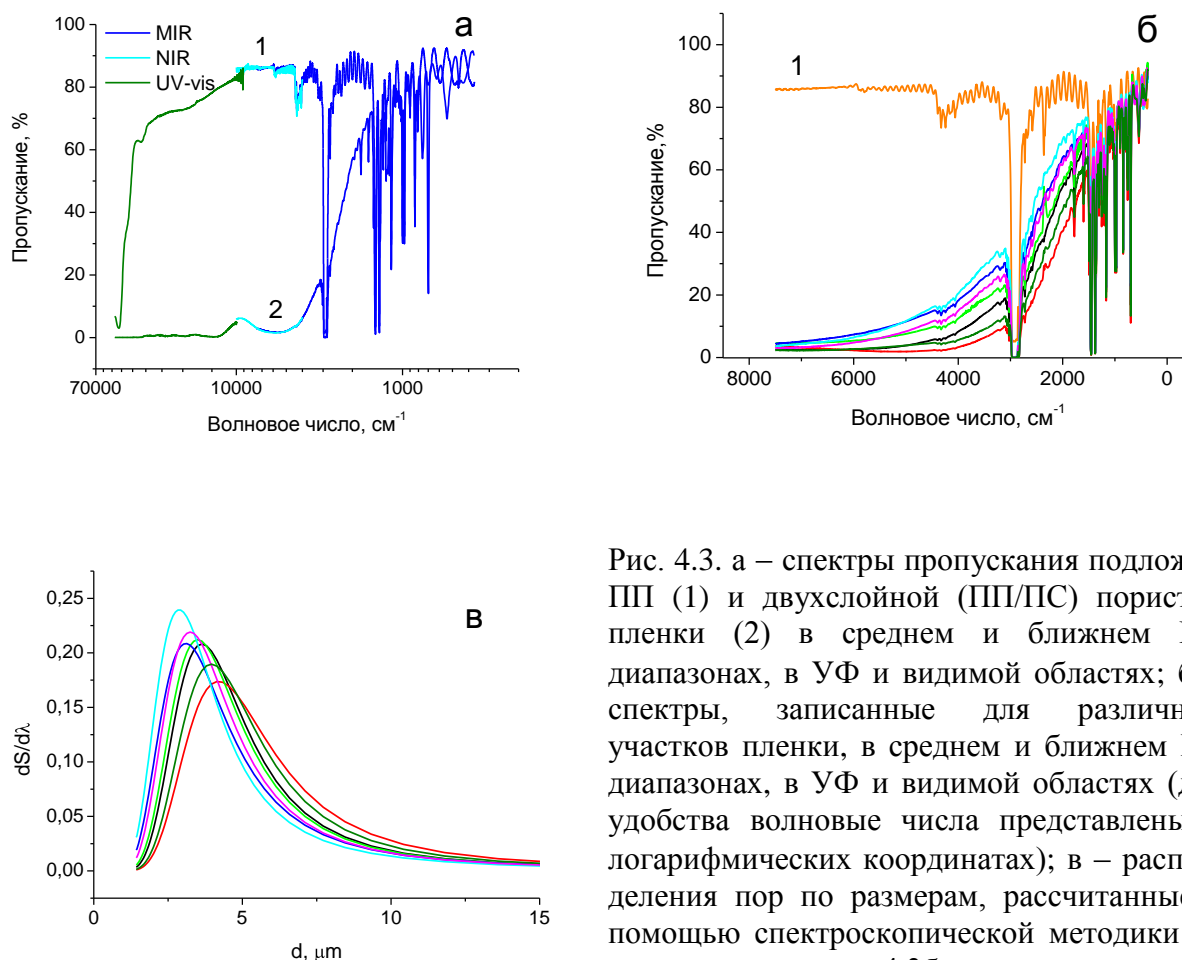


Рис. 4.3. а – спектры пропускания подложки ПП (1) и двухслойной (ПП/ПС) пористой пленки (2) в среднем и ближнем ИК диапазонах, в УФ и видимой областях; б – спектры, записанные для различных участков пленки, в среднем и ближнем ИК диапазонах, в УФ и видимой областях (для удобства волновые числа представлены в логарифмических координатах); в – распределения пор по размерам, рассчитанные с помощью спектроскопической методики на основе данных рис. 4.3б

На рис. 4.4 а,б представлены микрофотографии пористых пленок ПС на ПП подложке, полученные для различных участков пленки и при различном увеличении. На рис. 4.4 в,г показаны гистограммы и кривые распределения пор по размерам для пористых пленок ПС, полученные из микрофотографий с помощью программы Image Pro 6.0.

Итак, для образца с порами расположенными одним слоем спектроскопический метод позволяет не только точно определить наиболее вероятный размер пор, но и дает наиболее достоверную информацию о распределении пор по размерам, так как идет усреднение по большей площади, чем с помощью метода электронной микроскопии.

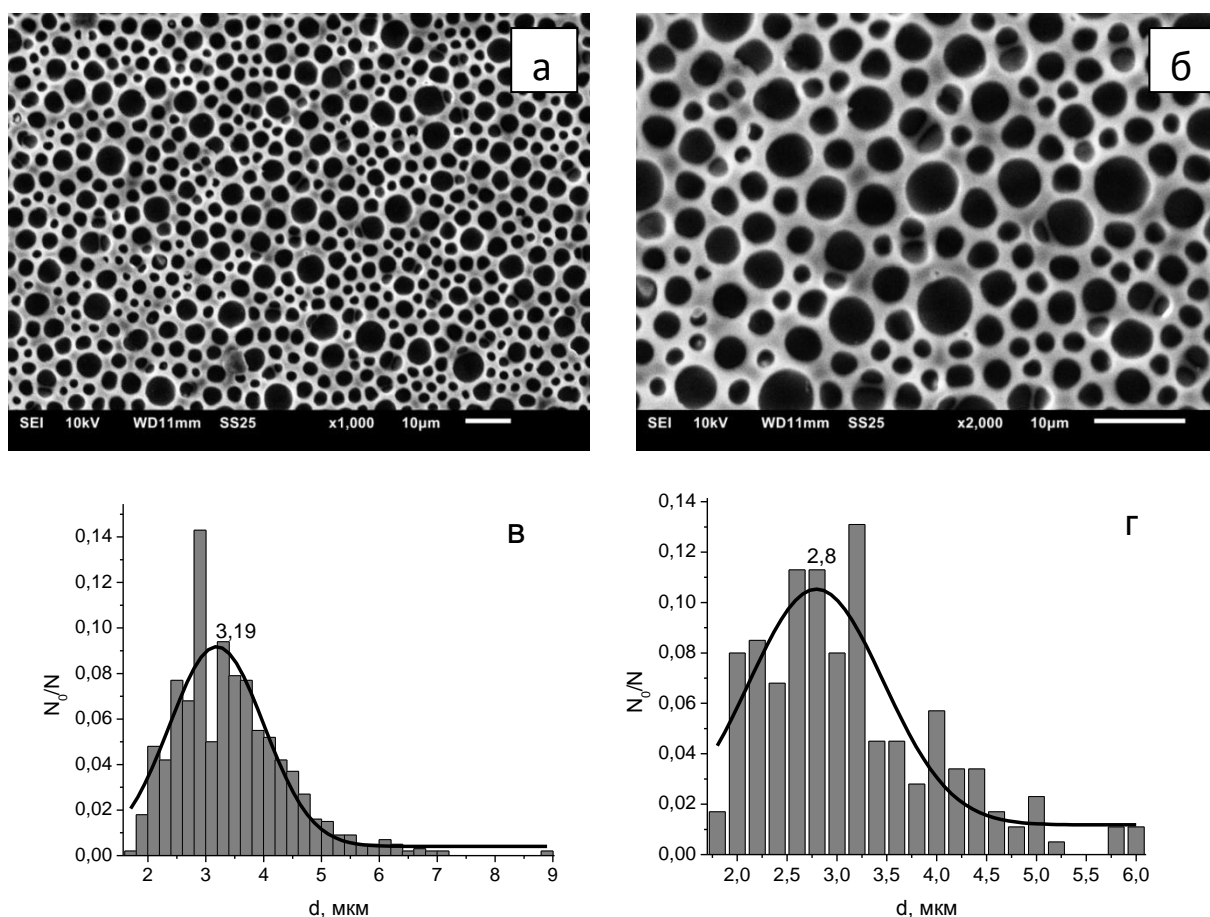


Рис. 4.4. Микрофотографии снятые в разных местах пористой пленки ПС (а и б) и гистограммы распределения пор по размерам, получены после обработки микроскопических снимков (в и г).

Часто в пористых материалах имеются внутренние поры, содержащиеся в объеме образца. Внутренние (замкнутые) поры могут оказывать заметное влияние на механические, диффузионные и другие свойства образца [184]. Для установления возможности применения спектроскопического подхода для установления наличия замкнутых пор были исследованы образцы пористого ПЭ, полученные с помощью метода ориентационной вытяжки, подробно описанного в работах [185,186]. На стадии экструзии формируется система достаточно протяженных складчатых кристаллов (ламелеи), расположенных параллельно друг другу. Растяжение в направлении ориентации приводит к раздвижению ламелеи и изгибу их участков между мостиками проходных цепи, в результате чего возникают поры. При возрастании степени растяжения происходит увеличение размеров

пор, которые при некотором значении степени растяжения начинают сливаться, образуя сквозные каналы.

Исследуемые пористые пленки имеют следующие важные характеристики, представленные в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Характеристики пористых пленок ПЭ

Полимер	Прочность, МПа	Модуль Юнга, МПа	Удлинение при разрыве, %	Проницаемость по этанолу, л/(м ² ч атм)
ПЭ-1	105/10	500/600	110/6.0	115
ПЭ-2	150/8	700/700	40/5.0	470
ПЭ-3	190/7	1000/700	16/4.5	720

Примечание. В числителе приведены значения характеристик в направлении ориентации, в знаменателе – в перпендикулярном направлении.

На рис. 4.5 представлены микрофотографии образцов ПЭ-1 и ПЭ-3. На микроснимках видно, что в силу образования пористой структуры в образцах имеются не только сквозные, но и изолированные поры.

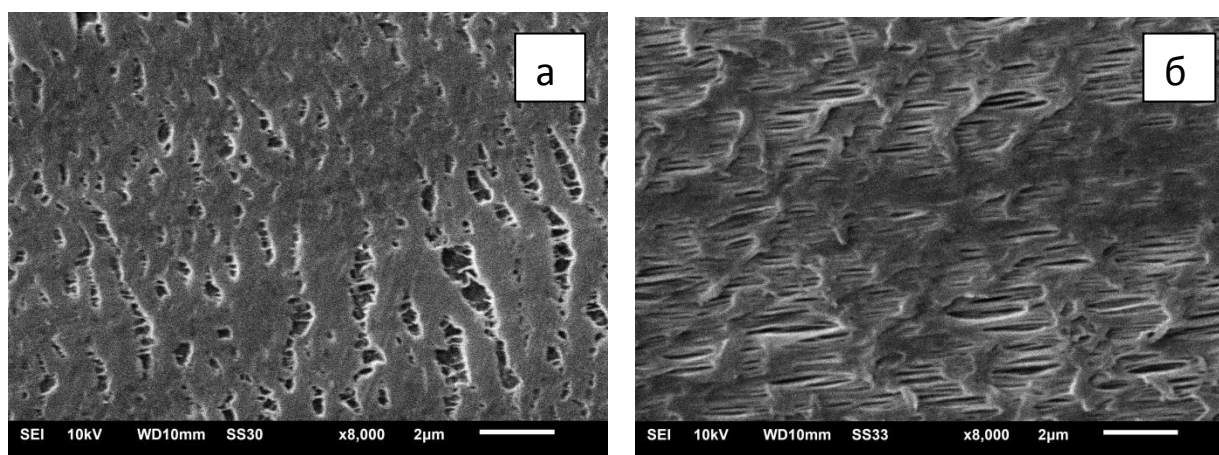


Рис. 4.5. Микрофотографии пористых пленок ПЭ-1 (а) и ПЭ-3 (б)

На рис. 4.6 представлены спектры пропускания в среднем и ближнем ИК, видимом и УФ диапазонах. В ИК спектрах пропускания (рис. 4.6 а) исследуемых образцов не обнаружено существенных изменений характера спектра за счет рассеяния. Это связано с тем, что в образце мало рассеивающих центров (пор), размеры которых лежали бы в микронном диапазоне (диапазоне от 2,5 до 25 мкм). Очевидно, что размер пор для данных образцов меньше 2,5 мкм и характерный перегиб должен

наблюдаться при меньших длинах волн (напомним, что максимальный коэффициент рассеяния достигается в случае $d \approx \lambda$). В спектрах пропускания,

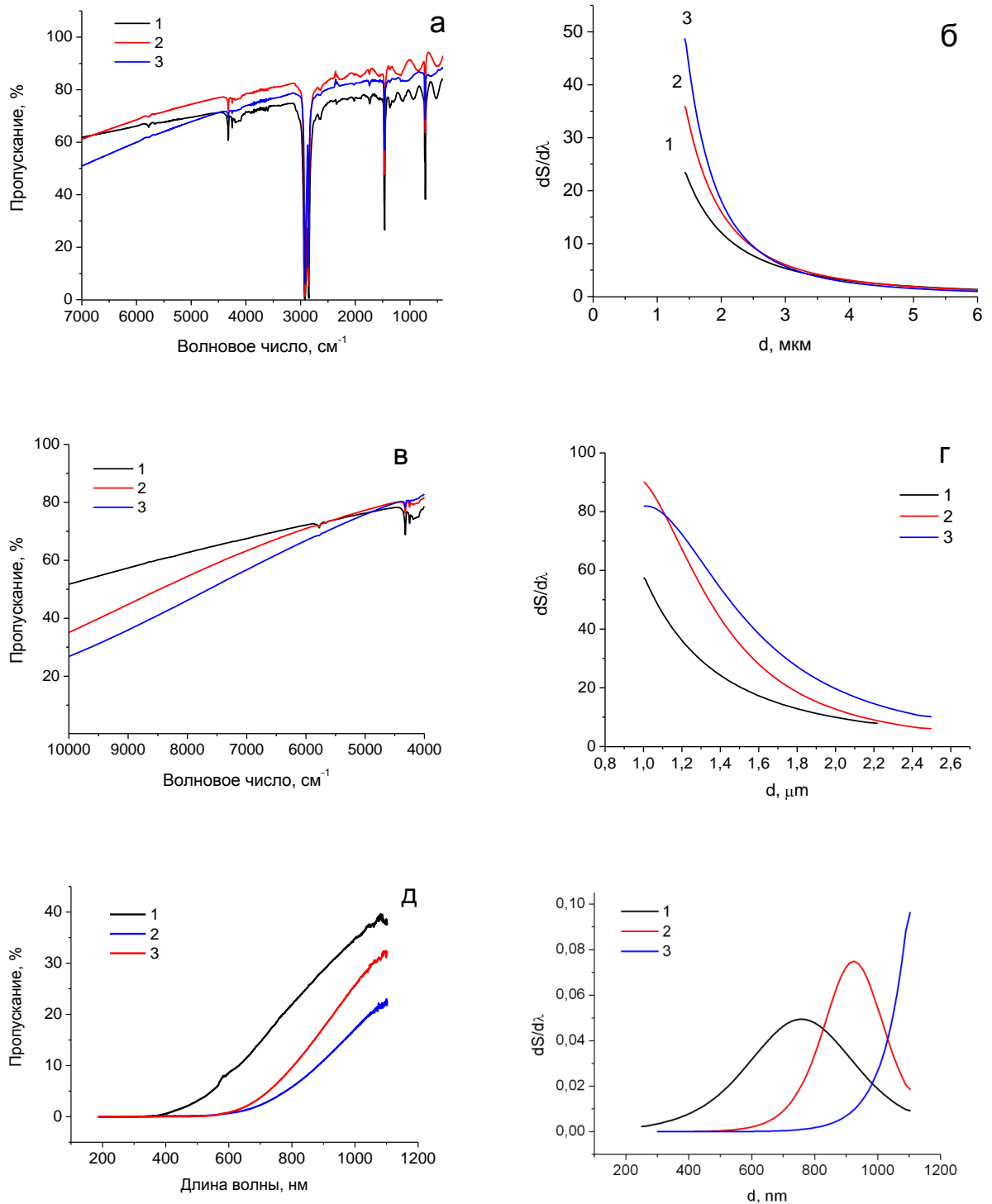


Рис. 8. Спектры пропускания в ИК среднем (а), ближнем ИК (б) и УФ-видимом (д) диапазонах пористых пленок ПЭ и распределения пор по размерам (б,г,е), полученные из соответствующих спектроскопических данных: ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2), ПЭ-3 (3)

записанных в ближнем ИК диапазоне (рис. 4.6 в), для образца ПЭ-3 с наибольшей кратностью вытягивания наблюдается характерный S-образного перегиб, что свидетельствует о наличии пор, попадающих в диапазон от 1 до 2,5 мкм. И, наконец, в УФ и видимом диапазоне мы наблюдаем очевидное рассеяние для всех трех образцов (рис. 4.6, д). Однако возможности использования УФ спектроскопии ограничены длиной волны 200 нм, так как в области меньших длин волн имеются сильные полосы поглощения самого материала (вакуумный УФ), приводящие к искажению дифракционной картины.

Данные о размере пор и распределении их по размерам можно извлечь из спектроскопических данных путем прямого дифференцирования спектров пропускания полимерного пористого материала, за вычетом характеристических полос поглощения полимера. Используя спектроскопическую методику, получаем распределения пор по размерам (рис. 4.6 б,з,е) из данных для ближней ИК и УФ и видимой спектроскопии. Зная только кривую распределения пор по размерам путем простых математических преобразований можно получить значения наиболее вероятного и среднего диаметра пор.

Полученные данные о среднем диаметре пор хорошо согласуются с данными электронной микроскопии (рис. 4.7) и фильтрационной порометрии (табл. 4.2.).

Некоторая разница значений средних размеров пор, полученных по данным спектроскопического метода, ЭСМ и фильтрационной порометрии, скорее всего, обусловлена наличием внутренних пор в образце, которое нельзя идентифицировать методами ЭСМ и порометрии.

Таблица 4.2. Значения средних размеров пор в пленках ПЭ, полученные двумя независимыми методами

Метод	Размер пор, нм		
	ПЭ-1	ПЭ-2	ПЭ-3
спектроскопический	700	900	1100
фильтрационная порометрия [183]	500	800	1500

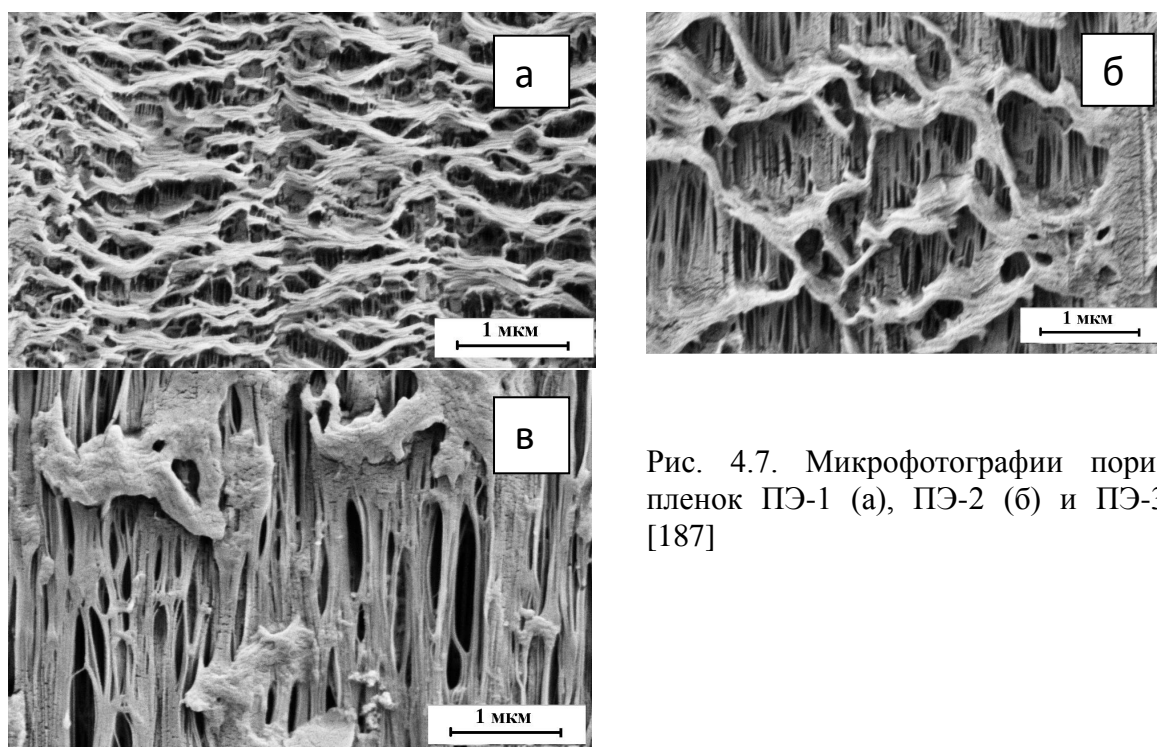


Рис. 4.7. Микрофотографии пористых пленок ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б) и ПЭ-3 (в) [187]

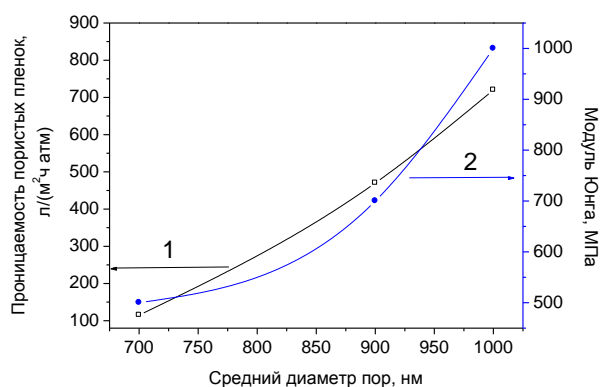


Рис. 4.8. Зависимости проницаемости (1) и модуля Юнга (2) от размеров пор в исследуемых пористых пленках ПЭ

На рис. 4.8 представлены зависимости проницаемости пористых пленок ПЭ и модуля Юнга от размера пор. Увеличение проницаемости пленок обеспечивается, главным образом, ростом максимального размера пор.

Исследуемые пористые пленки имеют ориентированную структуру, поскольку в процессе получения они подвергаются ориентирующим воздействиям на стадиях экструзии и одноосного растяжения. Это приводит к появлению анизотропии механических свойств. С увеличением размера частиц возрастают прочность и модуль упругости пленок в направлении ориентации при уменьшении разрывного удлинения, однако даже при предельных степенях вытяжки в образцах сохраняется достаточный уровень эластичности материала.

Для проверки работоспособности спектроскопического метода в диапазоне дальнего ИК излучения были подготовлены перфорированные пленки ПЭТФ путем прокалывания монолитной пленки острой металлической иглой. Как видно из микрофотографии (рис. 4.9 б), средний размер пор в перфорированной пленке ПЭТФ равняется ~ 165 мкм. Ясно, что этот размер лежит на границе среднего и дальней диапозона ИК спектроскопии. Рис. 4.9а показывает спектры пропускания монолитной и

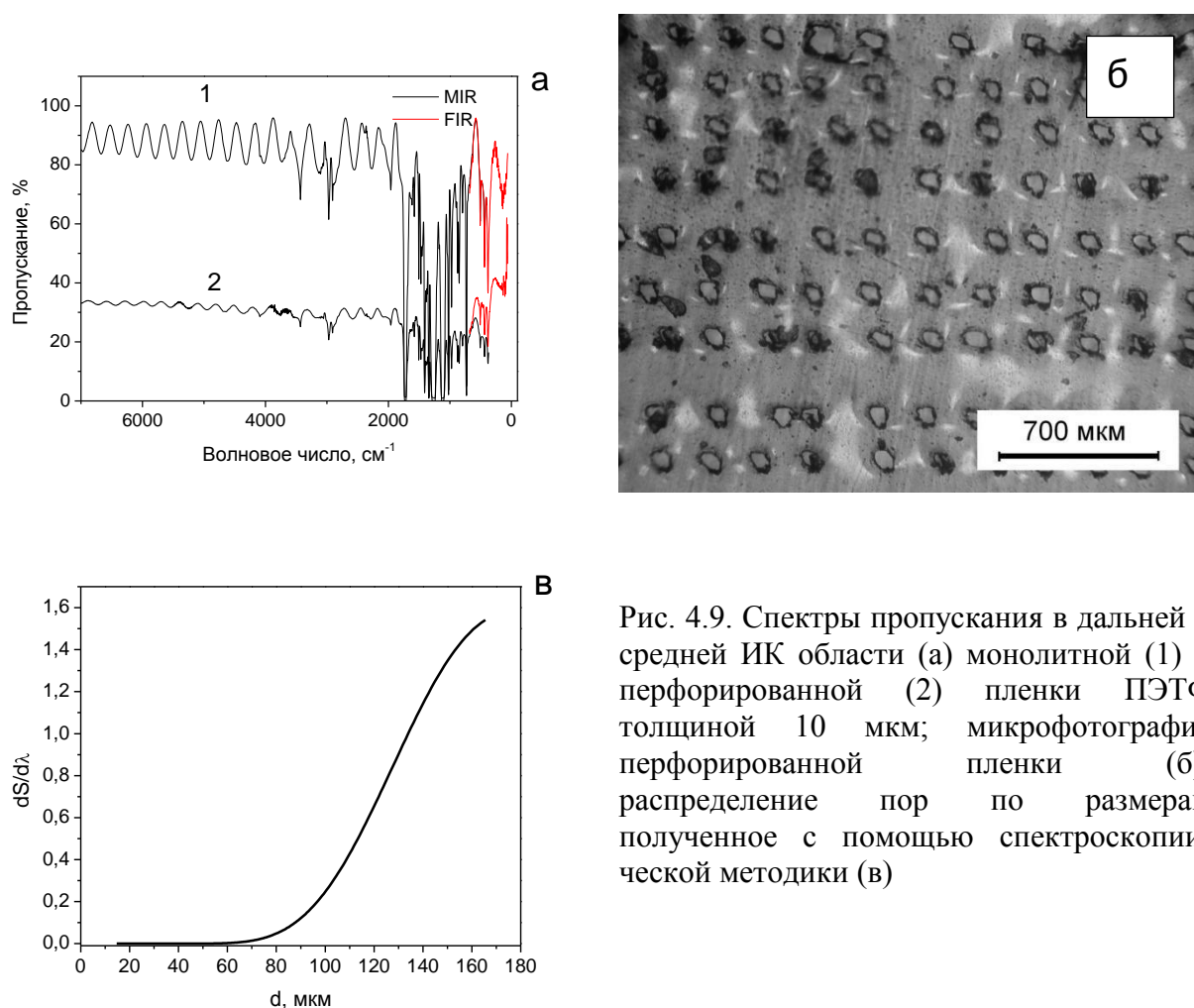


Рис. 4.9. Спектры пропускания в дальней и средней ИК области (а) монолитной (1) и перфорированной (2) пленки ПЭТФ толщиной 10 мкм; микрофотография перфорированной пленки (б); распределение пор по размерам полученное с помощью спектроскопической методики (в)

перфорированной пленки в среднем и дальнем ИК диапазоне. Хорошо видно, что эффект рассеяния отчетливо проявляется для образца перфорированной пленки, однако, значение среднего размера пор находится за пределами доступного нам диапазона (область микроволнового излучения), а следовательно, распределение пор по размерам не должно иметь максимума. Это подтверждается рис. 4.9в, на котором наиболее вероятный размер пор

(сквозных отверстий) ~ 170 мкм, что подтверждается данными оптической микроскопии.

В ходе проведенных исследований показано, что кривая рассеяния электромагнитного излучения пористым материалом несет в себе информацию о структуре образца. Спектроскопический метод можно эффективно применять для количественного определения параметров пористой структуры (среднего диаметра пор, распределения пор по размерам). Результаты, полученные с помощью методов оптической спектроскопии в УФ, видимом, ближнем, среднем и дальнем ИК диапазонах, электронной микроскопии и фильтрационной порометрии неплохо согласуются между собой, что свидетельствует о корректном использовании каждого из этих методов при изучении пористых материалов.

4.3. Определение среднего размера частиц наполнителя внутри полимерной матрицы

Известно [188], что эффективность модификации термореактивных полимеров жесткими дисперсными частицами зависит от следующих характеристик наполнителя: размера и формы частиц, их объемной доли, распределения частиц по размерам, однородности распределения наполнителя по объему системы.

В разделе 3.2 показано, что величина рассеяния в спектрах композитов, также как и в пористых веществах, зависит от размера, концентрации и формы рассеивающих частиц (в данном случае, частиц наполнителей). Поскольку рассеяние на частицах наполнителя может проявляться во всех областях спектра, при выполнении условия (2.8), то возможности (границы) применения спектроскопического метода для определения размеров частиц наполнителя внутри полимерной матрицы составляют от 300 нм до 100 мкм.

Следует отметить, что в процессе изготовления дисперсно-наполненных полимерных композитов происходит агрегация частиц наполнителя в более крупные формирования [189]. Процесс агрегации частиц

отражается на свойствах композитов. Агрегация частиц приводит к необходимости рассчитывать средний размер частиц, поскольку этот показатель влияет на величину зазора между частицами, которая определяет уровень структурной напряженности и свойства материала при сдвиге. Поэтому очень важно на этапе создания полимерных композитов контролировать концентрацию и размеры агрегатов частиц наполнителя, а также их распределение по размерам.

На примере водных суспензий порошков наполнителей видно, что при получении композитов, например, раствором методом, агрегация частиц наполнителей начинается уже на стадии приготовления суспензии (см. п. 3.3).

Рассмотрим образцы полимерных композитов на основе ПВС, полученных методом мокрого формования на основе исследуемых выше водных суспензий.

Анализируя спектры пропускания полимерных композитов на основе ПВС в качестве матрицы и исследуемых наполнителей можно отметить, что рассеивающий эффект неодинаков для различных композиций (рис. 4.10 *а,в*), однако уменьшение пропускания с ростом концентрации наполнителя характерно для всех случаев.

Из ИК спектров пропускания, полученных для композитов, были рассчитаны функции распределения частиц наполнителей по размерам (рис. 4.10*б,г*), которые показывают, что размер агрегатов частиц при одинаковом количестве наполнителя в композитах с карбонатом кальция больше, чем в композитах с монтмориллонитом, то есть частицы карбоната кальция агрегируют в большей степени. Максимум на кривых распределения частиц наполнителя по размерам, рассчитанный из ИК спектров, для низких концентраций наполнителя располагается в ближней ИК области, то есть средние размеры частиц в этих образцах меньше 1,4 мкм.

Для порошком различных типов монтмориллонита и талька не наблюдается значительной агрегации, т.к. частицы обладают чешуйчатой

формой, и механизм агрегации таких частиц можно представить так, как показано на рис. 4.11. При таком механизме агрегации площадь частицы если и меняется, то очень незначительно.

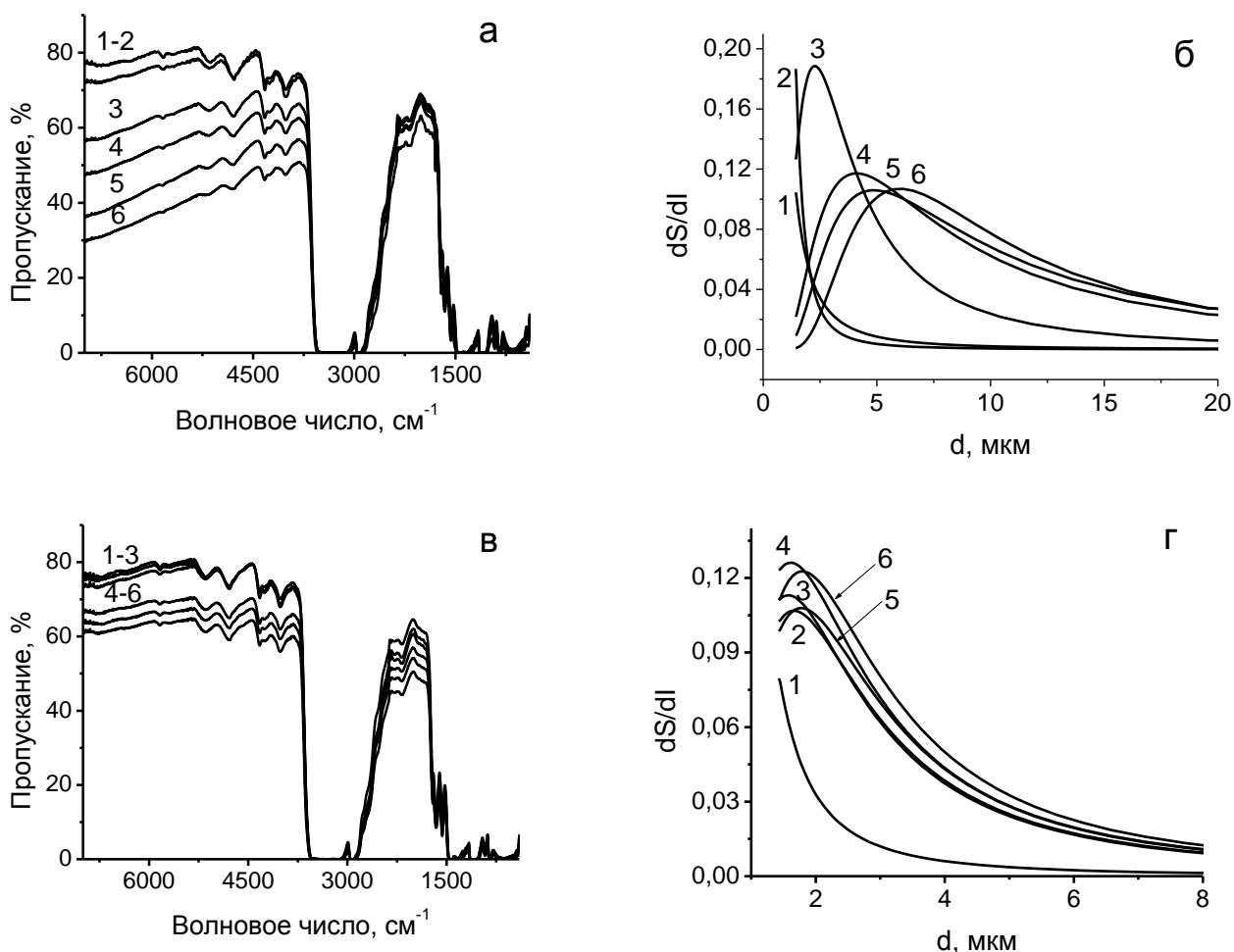


Рис. 4.10. ИК спектры пропускания полимерных композитов на основе ПВХ с различной степенью наполнения карбоната кальция (а) и монтмориллонита (в) : 0,5 (1); 1 (2); 3 (3); 5 (4); 7 (5) и 10%; а также распределение частиц карбоната кальция (б) и монтмориллонита (г) по размерам [190]

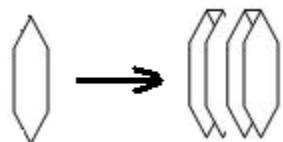


Рис. 4.11. Механизм агрегации чешуйчатых частиц.

Расчеты, выполненные на основе ИК спектроскопических данных, получили свое подтверждение в исследованиях, проведенных с помощью метода оптической микроскопии. На рис. 4.12а представлен микроснимок композита на основе матрицы из ПВХ и наполнителя карбоната кальция с концентрацией 10%. Путем анализа микрофотографии с помощью

программы Image Pro была получена гистограмма распределения частиц наполнителя по размерам (рис. 4.12 б). Данная гистограмма показывает, что средний размер частиц карбоната кальция при 10% наполнении приблизительно равен 6 мкм, что совпадает со спектроскопическими данными.

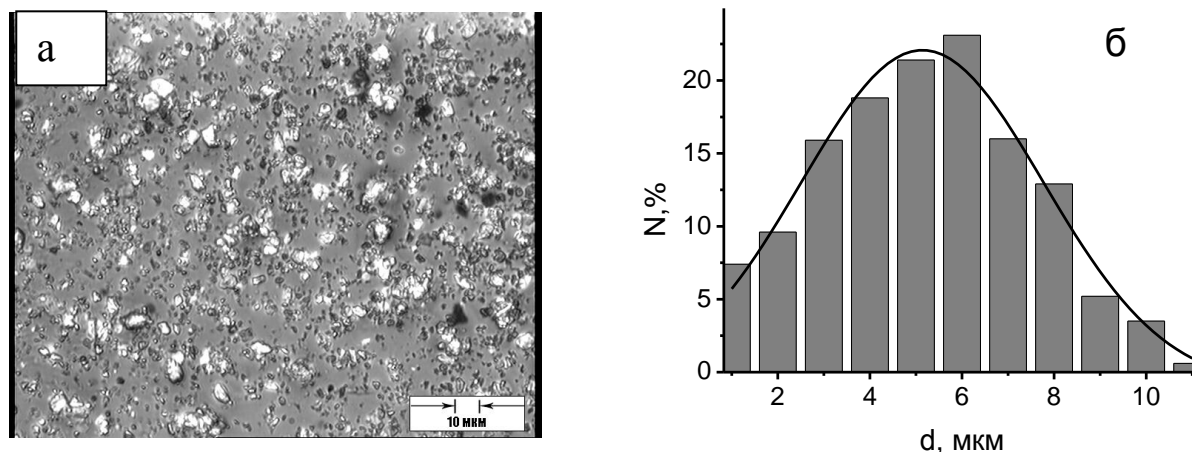


Рис. 4.12. Микрофотография композита на основе ПВХ с 10% наполнением CaCO_3 (а) и гистограмма распределения частиц наполнителя по размерам (б), полученная для данного композита [190]

В композитах, полученных расплавленным методом, удастся получить более мелкие размеры агрегатов частиц тех же самых наполнителей. На рис. 4.13 приведен пример полимерного композита на основе ПП, наполненного частицами CaCO_3 , приготовленного по методике, описанной в п. 2.1.4. На ИК спектрах пропускания (рис. 4.13 а) наблюдается незначительное рассеяние без точки перегиба, на основе чего можно сделать вывод, что частицы наполнителя присутствуют в полимерной матрице, однако их размер не превышает 2,5 мкм. Записав спектры в ближней ИК области, становится ясно, что только при наполнении 30% частицы карбоната кальция агрегируют до размера, попадающего в диапазон 1,0–2,5 мкм, так как только в этом случае наблюдается плавный перегиб, а значит, распределение частиц по размерам должно иметь большую ширину (рис. 4.13, з).

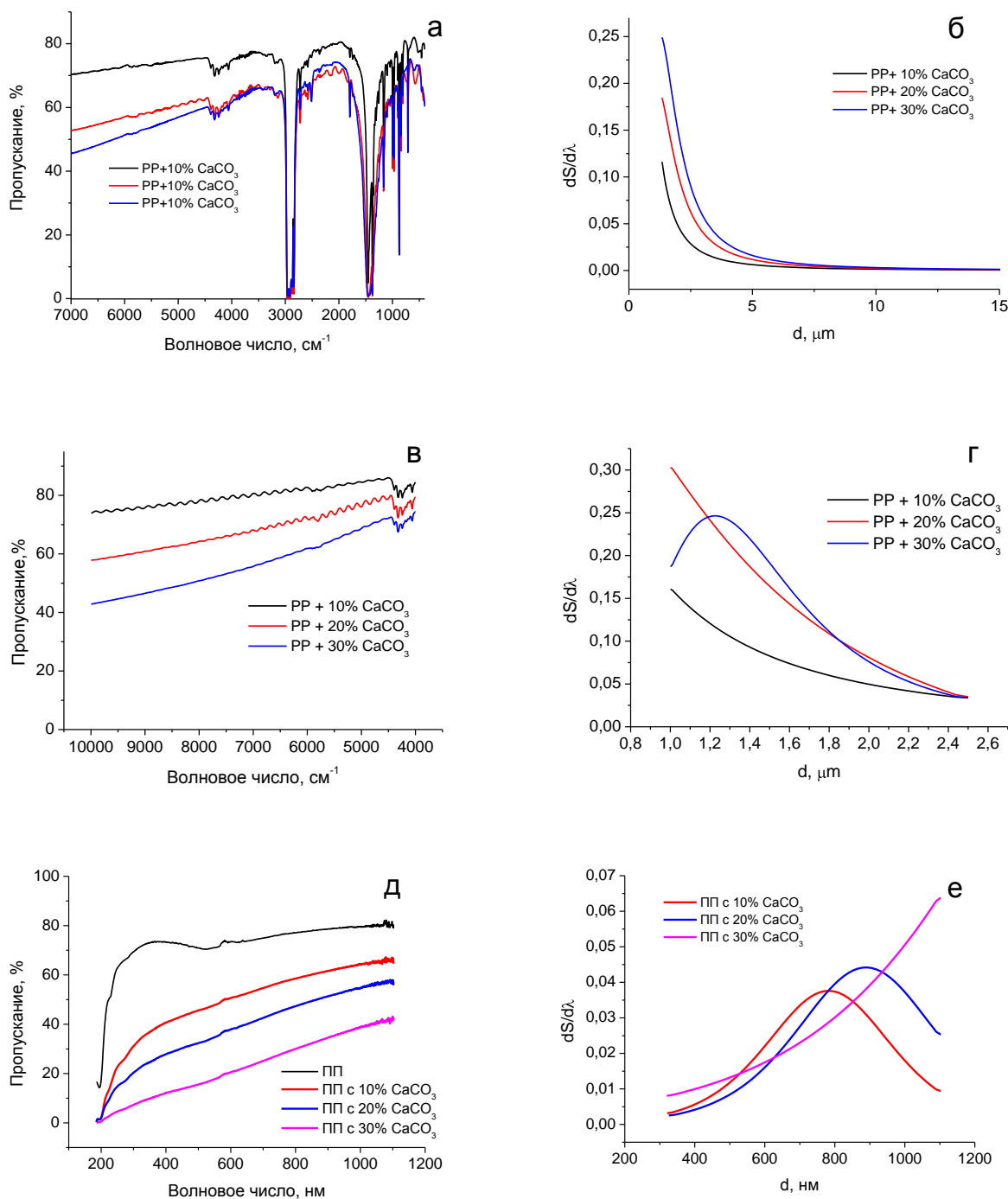


Рис. 4.13. Спектры пропускания полимерных композитов ПП/CaCO₃ (а,в,д) и распределения по размерам, полученные из данных средней, ближней ИК, УФ и видимой спектроскопии (б,г,е)

И наконец, из данных УФ и видимой спектроскопии (рис. 4.13 д) можно получить распределения частиц CaCO₃ по размерам в объеме полимерной матрицы (рис. 4.13 е), причем размер этих частиц при наполнении 10% близок к размерам частиц порошка, заявленным производителем.

Информация о размере частиц наполнителя, полученная из спектроскопических данных, согласуется с размерами, наблюдаемыми на микроскопических снимках данных композитов.

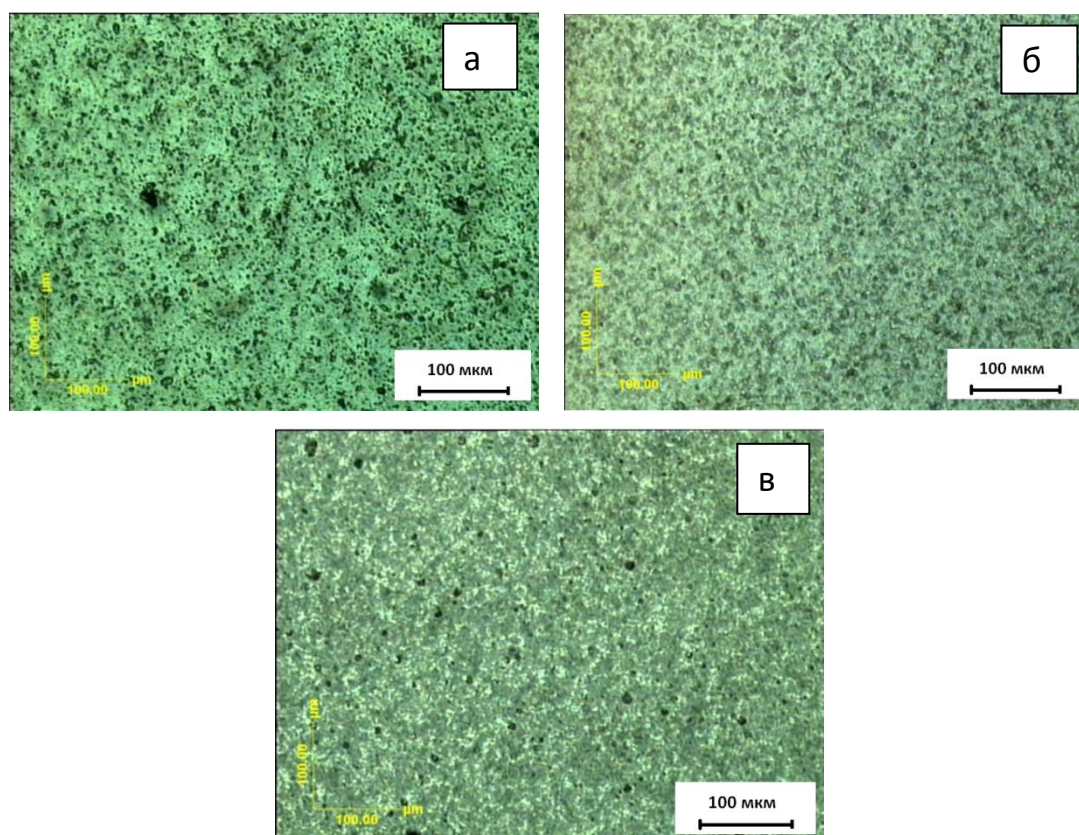


Рис. 4.14. Полимерные композиты из ПП с CaCO₃: а) 10%, б) 20%, в) 30%

Для проверки спектроскопического подхода в дальней ИК области, были приготовлены полимерные композиты на основе ПВХ методом мокрого формования. Наполнителями в данных полимерных композитах служили многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), жидкие кристаллы 5CB и 4-*n*-нонилоксибензойной кислоты. Для данного модельного эксперимента образцы были специально приготовлены таким образом, чтобы частицы наполнителя имели как можно больший размер. УНТ в силу гидрофобной поверхности при изготовлении композитов собирались в довольно крупные агрегаты, что и требовалось достичь. Аналогично вел себя и жидкий кристалл 5CB.

На рис. 4.15 представлены ИК спектры пропускания полимерных композитов на основе ПВХ, наполненных частицами 5CB(1), 4-*n*-нонилоксибензойной кислоты (2) и УНТ (3). Как видим (рис. 4.15а,б),

перегиб в спектре, характеризующий средний размер частиц, наблюдается в длинноволновой области ИК спектра (рис. 4.15 б). На микрофотографии видно, что размер частиц неодинаков. Рассчитав с помощью спектроскопической методики из данных дальней ИК спектроскопии распределения по размерам частиц 4-*n*-нонилоксибензойной кислоты, получили бимодальное распределение, которое подтверждается данными оптической микроскопии (см. рис. 4.15г).

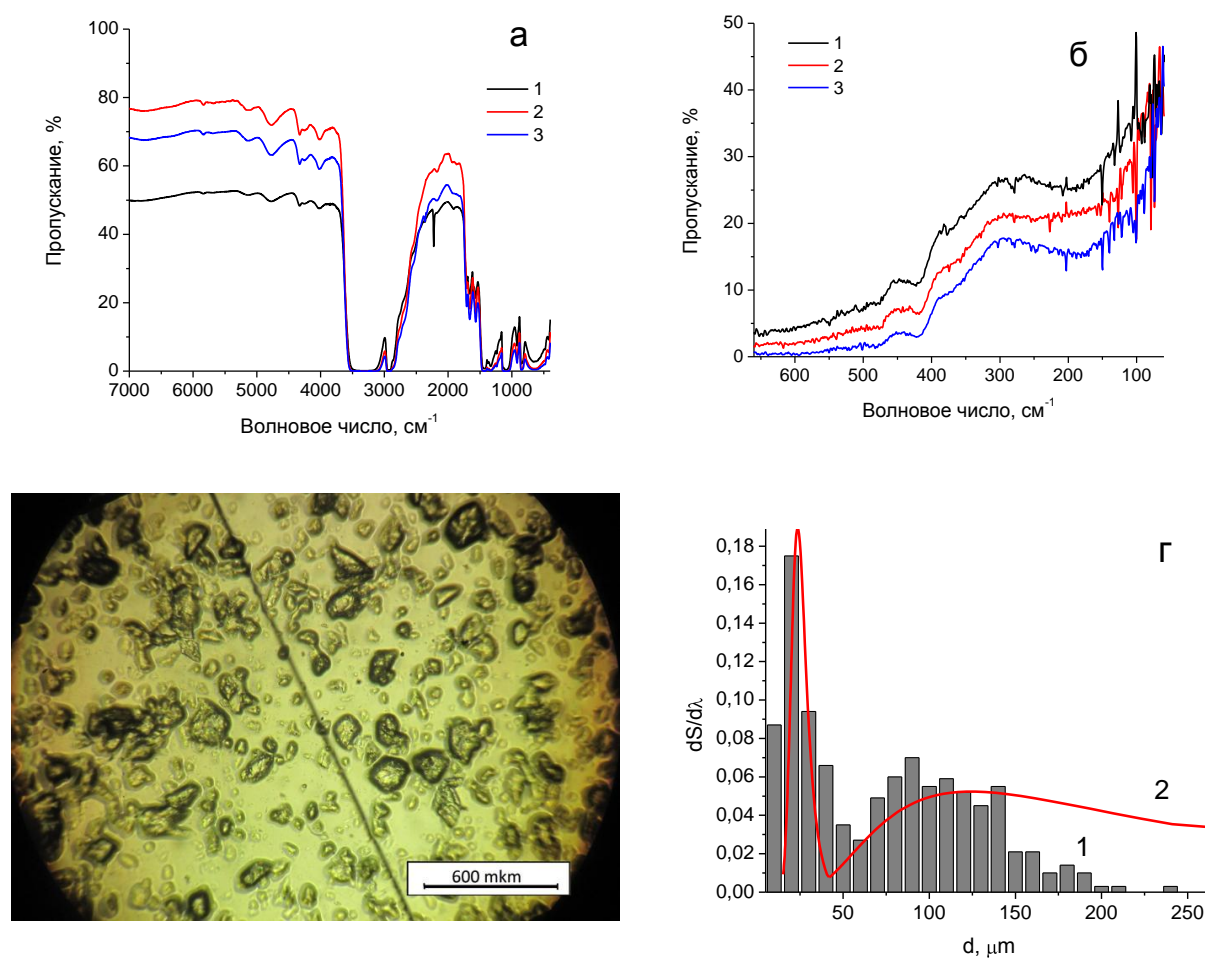


Рис. 4.15. ИК спектры пропускания в средней (а) и дальней ИК области (б) полимерных композитов на основе ПВХ, наполненного 5-СВ (1), 4-*n*-нонилоксибензойной кислотой (2) и УНТ (3); микрофотография композита на основе ПВХ: наполненного 4-*n*-нонилоксибензойной кислотой (в); распределения рассеивающих частиц (г), полученные из микроскопических данных после обработки микрофотографии в программе Image Pro 6.0 (1) и с помощью спектроскопического подхода (2) [191]

Таким образом, спектроскопический метод позволяет определять размеры частиц наполнителя в широком диапазоне значений (от 300 нм до

200 мкм) при исследовании полимерных композитов с помощью УФ, видимой, ближней, средней и дальней ИК спектроскопии, а также исследовать агрегацию частиц наполнителя внутри полимерной матрицы. Высокая скорость получения информации с помощью Фурье преобразования дает преимущество перед микроскопическими методами при извлечении информации о характере структуры полимерного композита. Кроме того, преимуществом спектроскопических методов перед микроскопическими также является то, что площадь исследуемого образца при использовании спектроскопии значительно больше поверхности, доступной для анализа методом электронной микроскопии (например, для ИК спектроскопии и ЭМ это 4 мм^2 и $1 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^2$ соответственно), что позволяет получать результаты усредненные по большей площади.

4.4. Исследование морфологии пленки термотропного полимера

Еще одним примером применения спектроскопической методики для расчета размеров рассеивающих частиц является термическое исследование термотропного полимера (ТП). На рис. 4.16 представлены ИК спектры пропускания ТП при его нагревании с шагом в 20°C . Из рисунка видно, что в полимерной пленке при комнатной температуре рассеивающий эффект практически отсутствует. В то же время уже при температуре 40°C эффект рассеяния, обусловленный, по-видимому, формированием доменной структуры проявляется и с ростом температуры этот эффект проявляется все заметней. При температурах 160 и 180°C точка «перегиба» в ИК спектре сдвигается в сторону больших длин волн, что можно объяснить структурными изменениями внутри жидкокристаллической фазы. Это может быть, например, связано с процессом разрушения мезоморфной структуры, характеризующейся наличием очень слабо выраженного слоевого упорядочения и переходом в нематик [175].

Рис. 4.17 показывает, что эффект рассеяния сохраняется и при обратном процессе – постепенном охлаждении ТП до комнатной температуры. Однако,

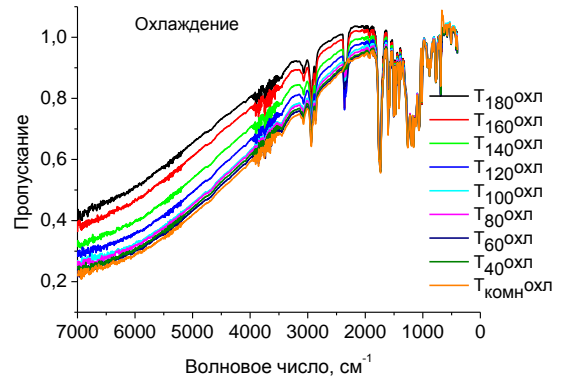
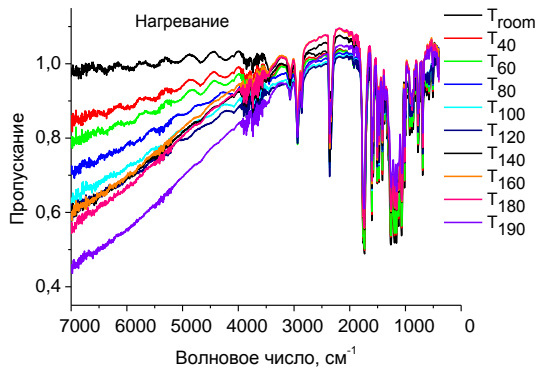


Рис. 4.16. ИК спектры пропускания ТП в зависимости от температуры записи спектра: $T=20$ (1); 40 (2), 80 (3), 120 – 180 (4-6); 190°C (7) [192]

Рис. 4.17. ИК спектры пропускания ТП при его охлаждении от 190 до 20°C [192]

в отличие от нагрева, при охлаждении характер рассеяния практически мало меняется, что может свидетельствовать о сохранении доменной структуры в ТП, сформировавшейся в результате высокотемпературного нагрева образца.

На рис. 4.18 *а,б* показано распределение рассеивающих частиц по размерам, рассчитанное из ИК спектров. Из приведенных данных видно, что при комнатной температуре рассеивающие центры в свежеприготовленной пленке ТП отсутствуют. Методом оптической микроскопии также не было обнаружено рассеивающих агрегатов на поверхности пленки. Однако при нагревании уже до 40°C в пленке ТП появляются центры рассеяния, причем с дальнейшим повышением температуры их средний размер, которому соответствует максимум на кривых распределения частиц по размерам, изменяется незначительно (рис. 4.20 *а*).

Средний размер рассеивающих частиц при нагреве ТП выше 40°C и последующем охлаждении до комнатной температуры практически не изменяется и лежит в узком диапазоне значений $1.4\text{--}2.0$ мкм.

Рис. 4.19, *б* иллюстрирует значительный рост размеров и концентрации рассеивающих центров с повышением температуры. При охлаждении ТП концентрация рассеивающих центров, появившихся в процессе нагрева пленки, практически не изменялась.

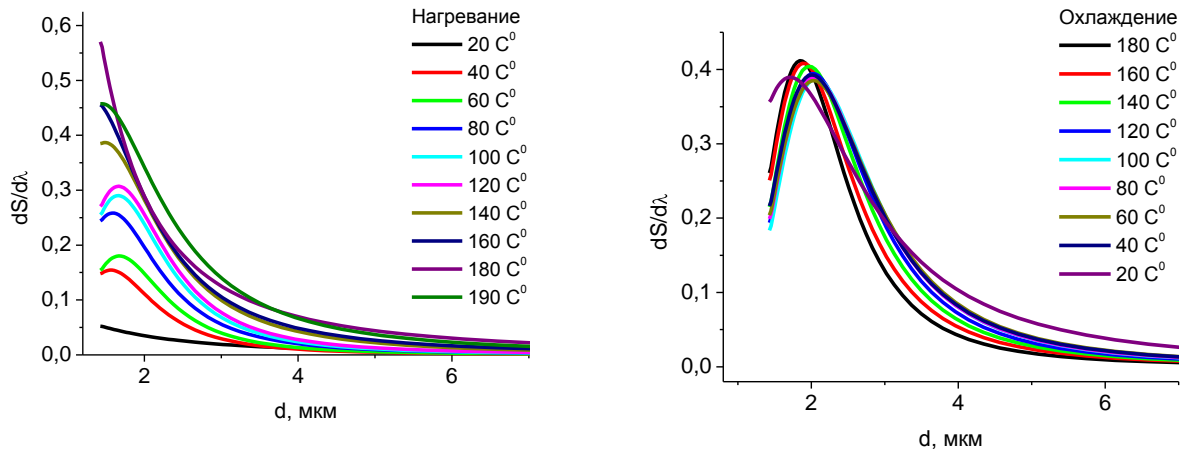


Рис. 4.18. Распределение рассеивающих центров по размерам в ТП: а - при нагревании от 20 до 190°C; б - при охлаждении от 190 до 20°C [192].

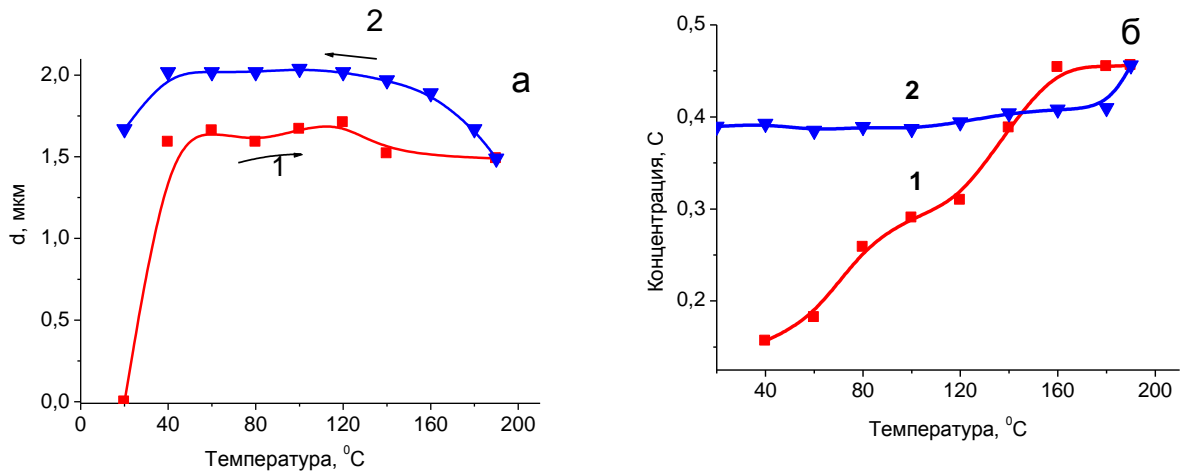


Рис. 4.19. Изменение среднего размера рассеивающих частиц в ТП (а) при нагревании (1) и последующем охлаждении ТП (2); изменение рассеивающих концентрации частиц (б) при нагревании (1) и последующем охлаждении ТП (2) [192]

На микроснимках ТП, представленных на рис. 4.20, хорошо проявляются ЖК домены, которые состоят из более мелких кристаллических образований. При этом диаметр ЖК домена составляет около 80 μm . Чтобы наблюдать эффект рассеяния на столь больших агрегатах, в соответствии с разработанной нами методикой, необходимо использовать ИК спектрометры в дальней ИК области. Рассеяние, которое обнаружено в настоящей работе, скорее всего, происходит не на ЖК доменах, а на отдельных кристаллитах, образующих этот домен, и которые, как следует из микроскопических

снимков, имеют средние размеры 2–5 мкм. Поскольку рассеивающие частицы имеют форму «снежинки», то в пересчете на сферу получается, что средние размеры этих «снежинок» неплохо совпадают со средним диаметром рассеивающих частиц, определенным по эффекту рассеяния из ИК данных.

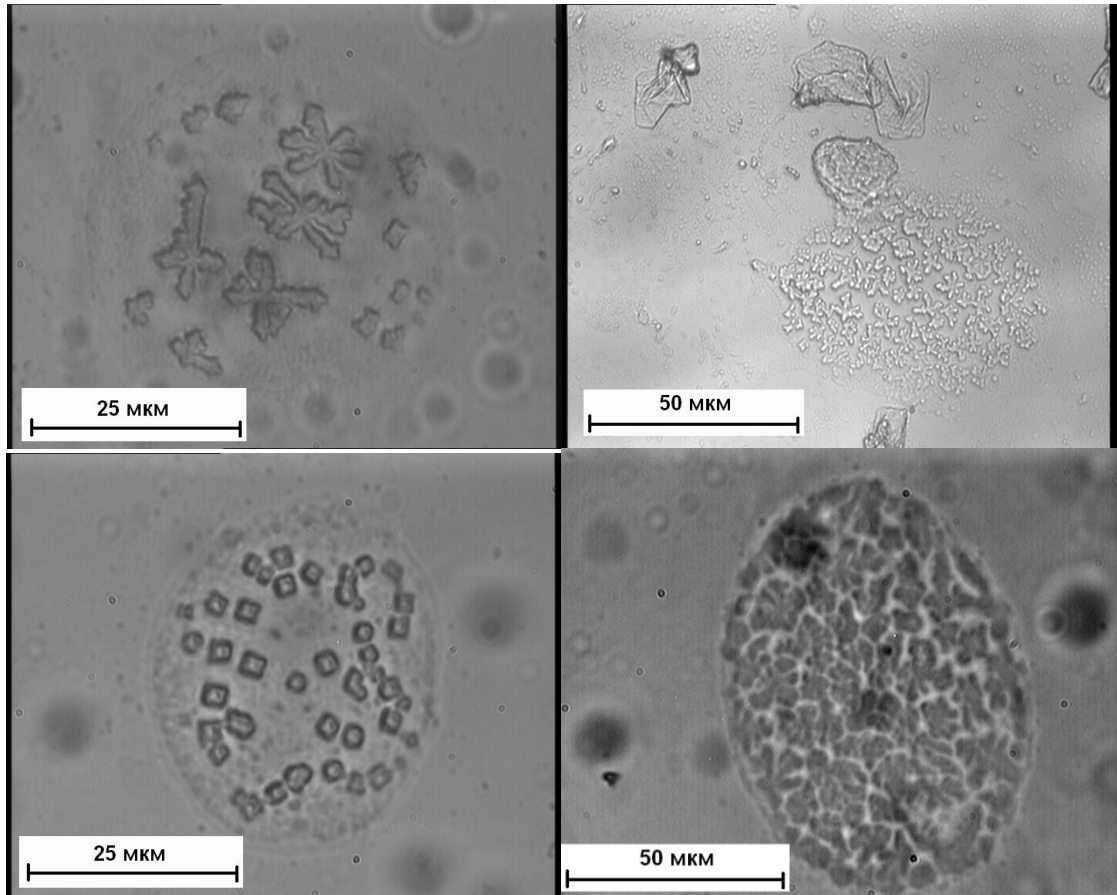


Рис. 4.20. Микроскопические снимки ТП при 40 (а), 80 (б), 120 (в) и 180°C (г) [192]

Таким образом, ИК спектроскопический метод, неплохо зарекомендовавший себя при определении размеров пор и рассеивающих частиц наполнителя, позволил установить факт формирования доменной структуры и оценить средний размер, распределение по размерам и концентрацию кристаллических частиц, составляющих ЖК домены в ТП.

4.5. Анизометрия рассеивающих частиц

Важной характеристикой рассеивающих частиц является анизометрия их геометрической формы. До сих пор мы рассматривали поры и частицы наполнителя в сферическом приближении, однако на практике эти частицы

часто имеют вытянутую или дискообразную форму. Фактор анизотрии частиц наполнителя может существенно влиять на свойства композита.

При исследовании полимерных дисперсных систем, а конкретно полимерного композита на основе ПП наполненного углеродными нановолокнами (УНВ), было обнаружено, что при повороте исследуемого образца на 360° в одной плоскости, интенсивность рассеяния в спектрах изменяется, точка перегиба смещается (рис. 4.21, а). Функция интенсивности рассеяния от угла поворота образца является периодической функцией. Из графика видно, что период этой функции равен 180° (рис. 4.21, б).

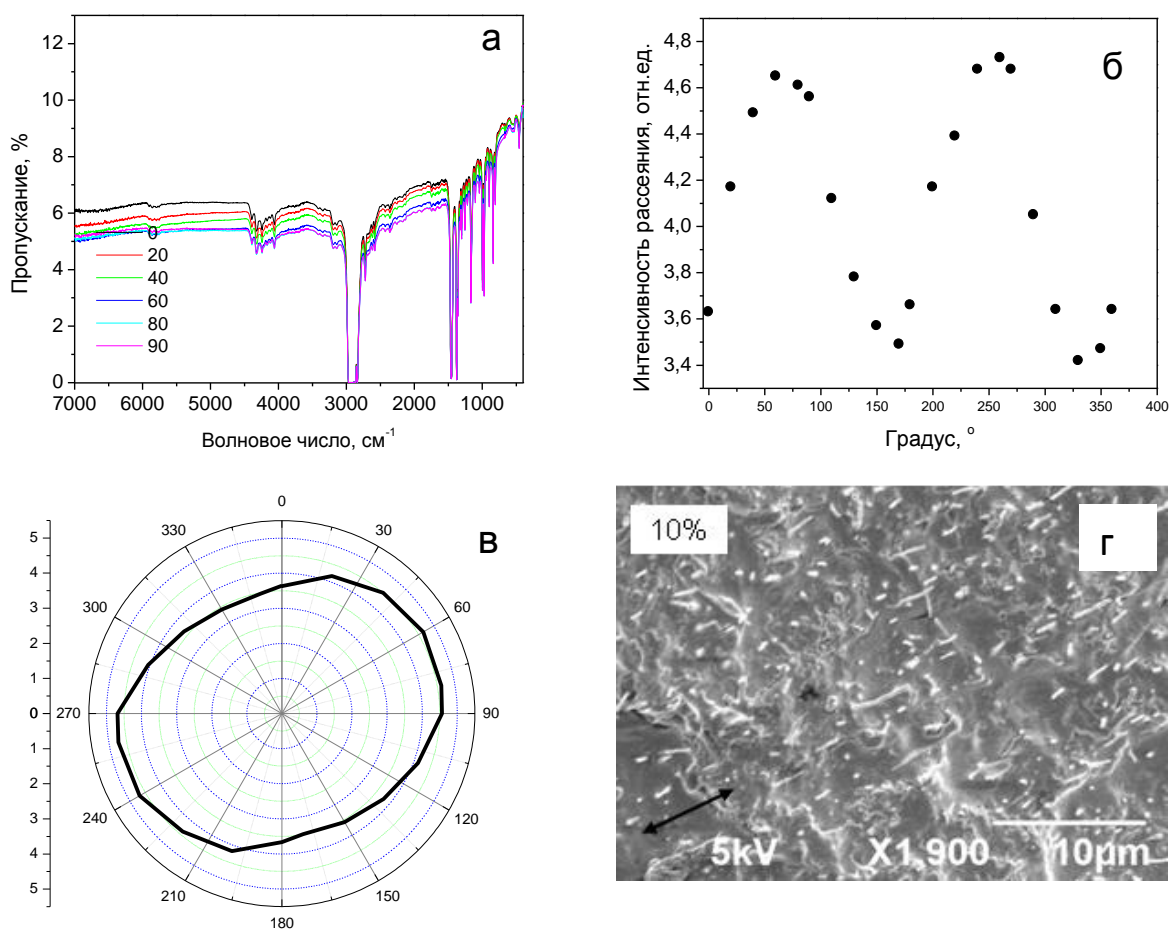


Рис. 4.21. ИК спектры пропускания композита ПП-УНВ с кратностью вытягивания $\lambda=1$, записанные при повороте пленки на 360° в одной плоскости перпендикулярной падающему излучению (а); зависимость интенсивности рассеяния от угла поворота образца (б); круговая зависимость величины максимального рассеяния от угла поворота пленки (в); микрофотография образца полимерного композита на основе ПП, наполненного частицами УНВ (г)

Круговая зависимость максимального значения рассеяния от угла поворота представляет эллипс (рис. 4.21 в). На основе этого можно

предположить, что частицы наполнителя в данном композите имеют вытянутую форму. Действительно, микрофотография подтверждает, что частицы имеют вытянутую форму и ориентированы вдоль оси экструзии (рис. 4.21 з).

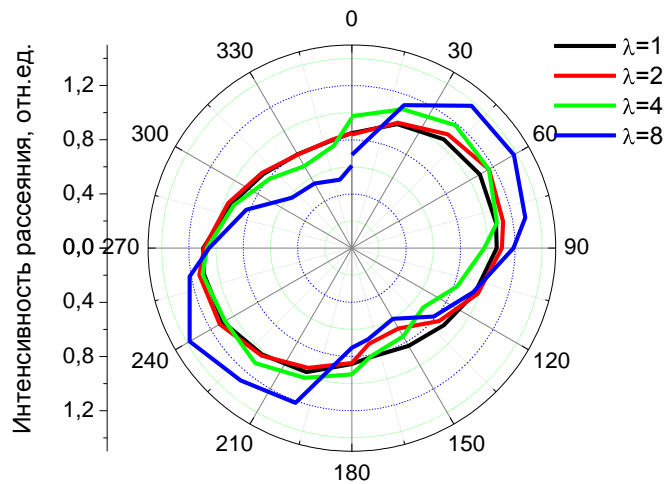


Рис. 4.22. Круговые зависимости интенсивности рассеяния полимерного композита ПП/УНВ 1% для образцов с кратностью вытягивания 1, 2, 4 и 8. Круговые зависимости нормированы как $\int_{\theta=0}^{2\pi} I(\theta) d\theta = 1$

На рис. 4.22 представлены круговые зависимости интенсивности рассеяния от угла поворота пленки в плоскости перпендикулярной падающему излучению для образцов, наполненных анизометричными частицами и отличающимися друг от друга кратностью вытягивания. Круговые зависимости нормированы как

$$\int_{\theta=0}^{2\pi} I(\theta) d\theta = 1. \quad \text{Поскольку,}$$

форма частиц в образцах одинаковая и при вытягивании изменяться может только угол ориентации внутри полимерной матрицы, то изменение формы круговой зависимости для образца с кратностью вытягивания 8 связано с изменением угла ориентации анизометричных частиц.

Для образцов со сферическими (или близкими к сферическим) рассеивающими частицами изменения величины рассеяния в спектрах в зависимости от поворота образца не наблюдается (рис. 4.23), что подтверждает гипотезу о том, что зависимость максимального рассеяния от угла поворота имеет корреляцию с формой частиц наполнителя.

Для пористых веществ также можно оценить анизометрию пор, записывая спектры пористых пленок при повороте на 360° . На рис. 4.24 и 4.25 представлены примеры пористых пленок трековой мембраны и пористых пленок ПЭ. Трековая мембрана имеет круглые поры, как это показано на рис.

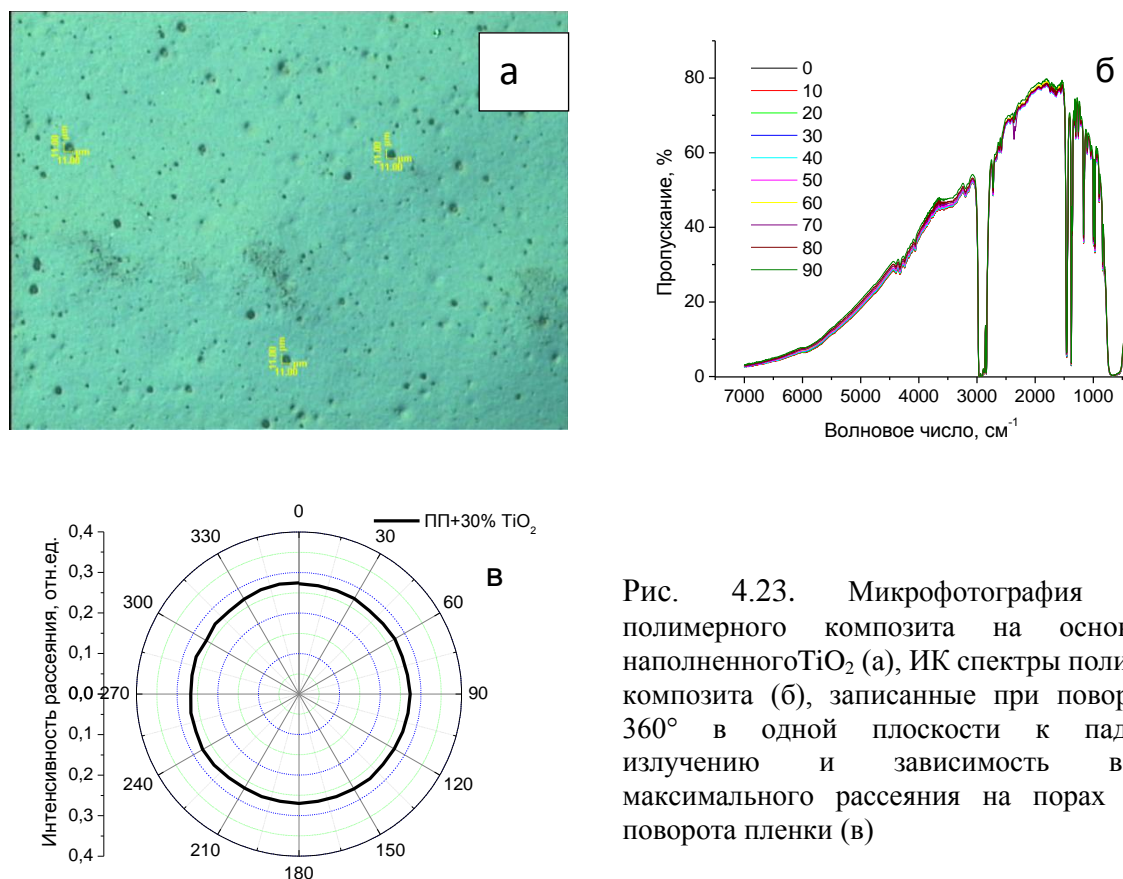


Рис. 4.23. Микрофотография образца полимерного композита на основе ПП, наполненного TiO₂ (а), ИК спектры полимерного композита (б), записанные при поворотах на 360° в одной плоскости к падающему излучению и зависимость величины максимального рассеяния на порах от угла поворота пленки (в)

4.24а и при поворотах не имеет изменений интенсивности рассеяния, а имеет соответственно круговую зависимость близкую по форме к сфере.

Круговые зависимости можно получить также, записав УФ и видимые спектры при поворотах в плоскость перпендикулярной падающему излучению. На микрофотографии (рис.4.25 а) видно, что поры имеют вытянутую форму. В спектрах так же наблюдается изменение величины рассеяния (рис.4.25 б). Полученная круговая зависимость подтверждает, что поры в исследуемых образцах далеки от сферической формы.

Таким образом, записывая спектры при вращении образца можно качественно оценивать анизометрию формы рассеивающих центров (пор или частиц наполнителя) внутри полимерной матрицы.

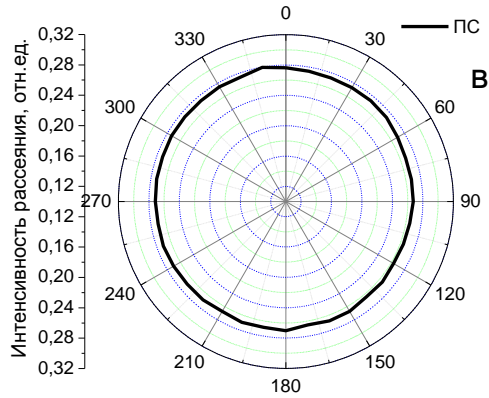
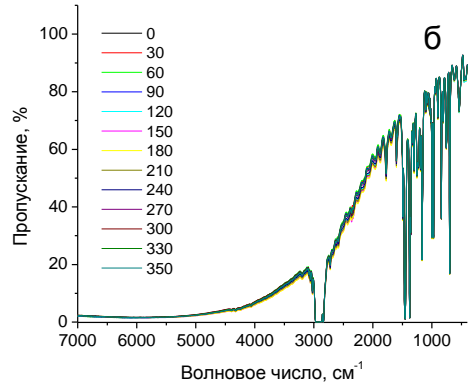
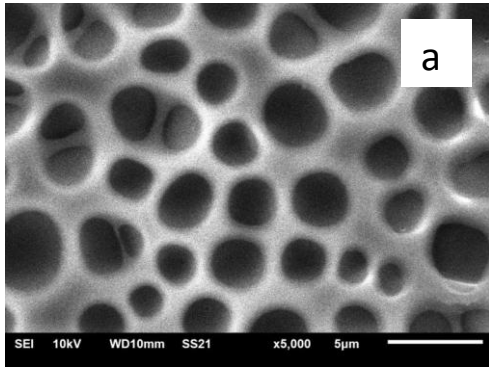


Рис. 4.24. Микрофотография образца пористой пленки ПС (а), ИК спектры пористой пленки (б), записанные при поворотах на 360° в одной плоскости к падающему излучению и зависимость величины максимального рассеяния на порах от угла поворота пленки (в)

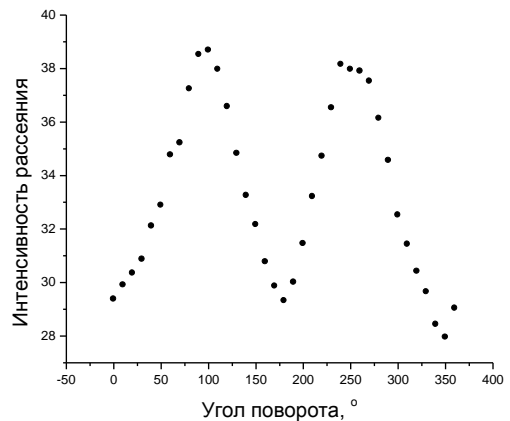
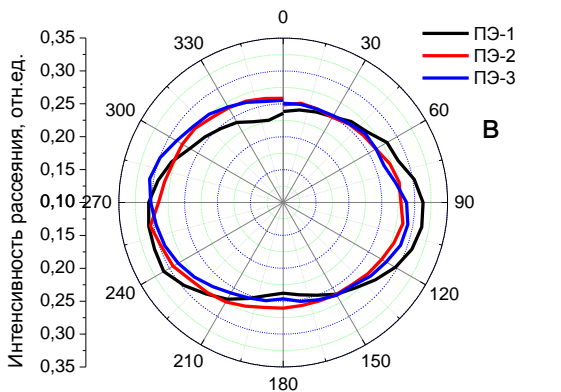
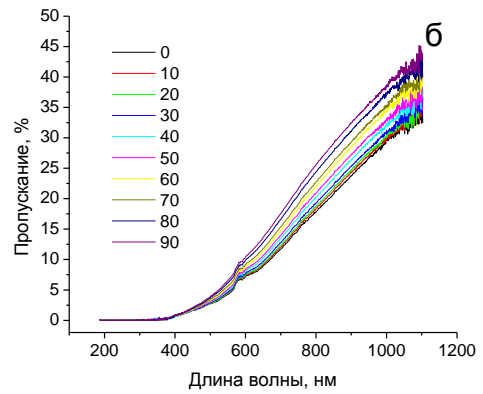
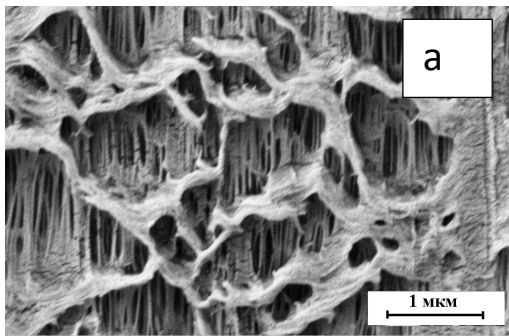


Рис. 4.25. Микрофотография пористой пленки ПЭ (а); УФ и видимые спектры пропускания пористой пленки ПЭ, записанные при повороте пленки на 360° в одной плоскости перпендикулярной падающему излучению (б); круговая зависимость величины максимального рассеяния от угла поворота пленки (в); зависимость интенсивности рассеяния от угла поворота образца (г)

4.6. Определение средней степени ориентации рассеивающих анизометричных частиц

Ориентация частиц наполнителя в полимерных композитах важная характеристика, влияющая на прочность полимерного композита. Для определения ориентации анизометричных частиц наполнителя внутри полимерной матрицы предложен спектроскопический подход. Для этого спектры исследуемых образцов необходимо записывать под различными углами к падающему излучению так, как это показано на схеме (рис.4.26).

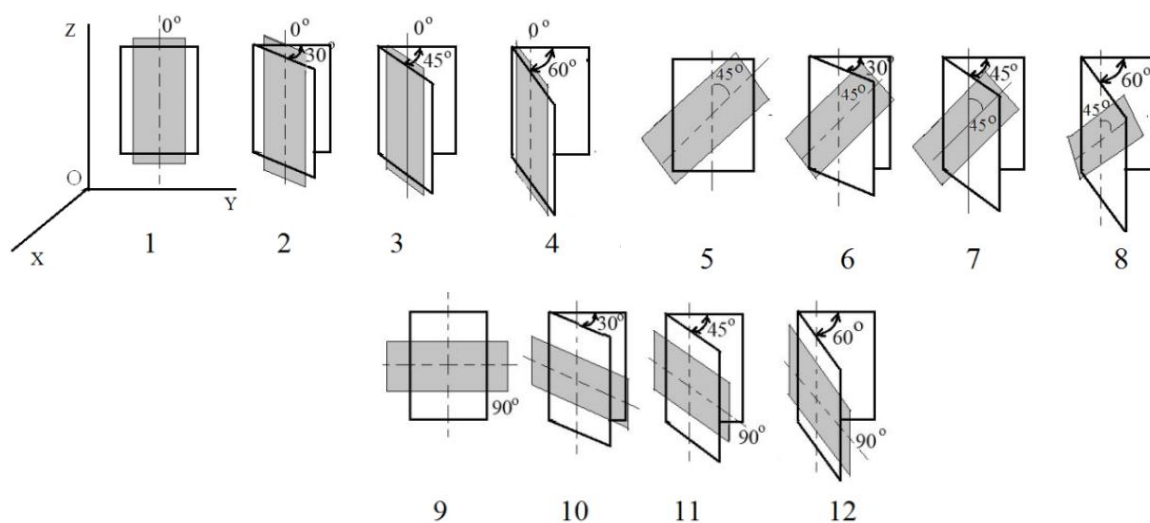


Рис. 4.26. Схема расположения композитной пленки при записи ИК спектров. Направление экструзии совпадает с длинной стороной пленки, а направление ИК излучения перпендикулярно плоскости рисунка

Согласно геометрическим представлениям, наличие изменения среднего диаметра частиц вследствие поворота плоскости пленки на различные углы по отношению к падающему излучению говорят об анизометрии и определенной ориентации частиц в полимерном образце.

Рассмотрим простой случай трековой мембраны. Она представляет пленку с треками, расположенными перпендикулярно плоскости пленки. Толщина пленки составляет 10 мкм, диаметр трека – 3 мкм, а значит трек – это вытянутый цилиндр. При повороте трековой мембраны с цилиндрами форма поры меняется от цилиндрической до эллипса. При записи спектра под углом в 30, 45 или 60° он несет в себе информацию о размере проекции

наклоненного цилиндра на плоскость перпендикулярную падающему излучению (рис. 4.27).

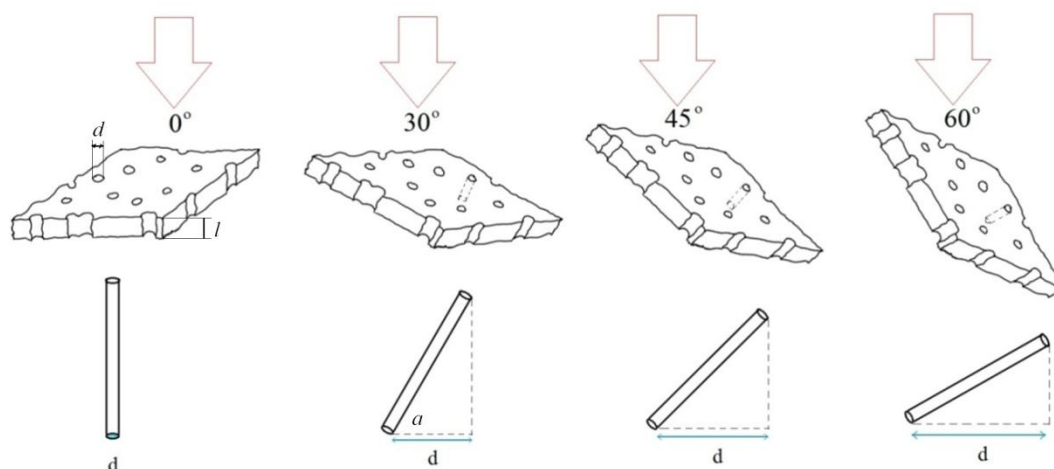


Рис. 4.27. Схема вращения ТМ (толщиной l и средним диаметром пор d) на угол α (показан стрелкой) относительно положения нормали к падающему ИК излучению

На рис. 4.28а представлены ИК спектры трековой мембраны, полученные при различных углах поворота образца по отношению к падающему излучению. Рис. 4.28 а показывает, что с увеличением угла поворота, положение минимума на спектрах пропускания, обусловленное рассеянием света, смещается в длинноволновую область, т.е. сторону больших средних диаметров пор. Значения максимумов кривых распределения пор по размерам (рис. 4.28 б) практически пропорциональны косинусу угла поворота образца (табл. 4.3).

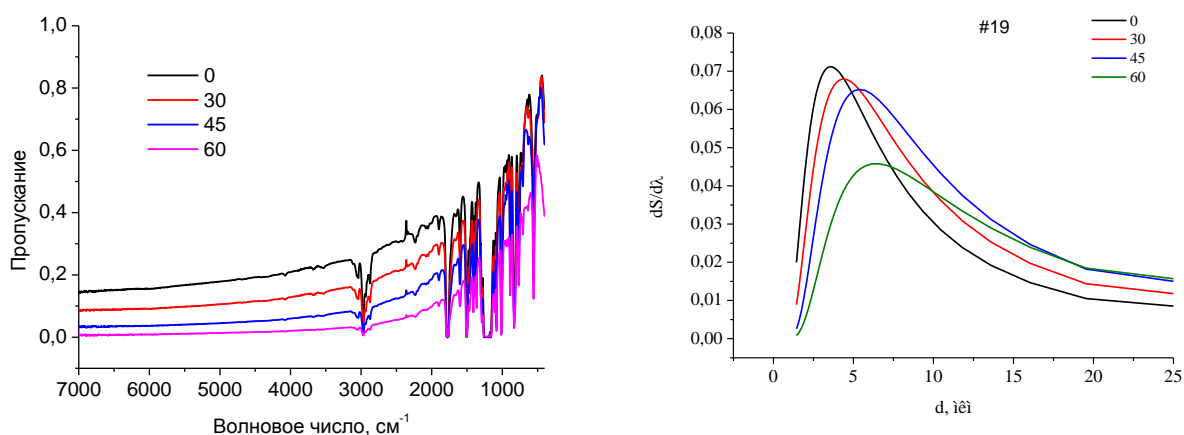


Рис. 4.28. ИК спектры пропускания трековой мембраны ($d=3$ мкм) (а) и распределение пор по размерам (б) в образце при различных угла поворота от положения нормали по отношению к падающему излучению

Рассчитанные значения средних диаметров в соответствии с рис. 4.28 представлены в табл. 4.3. Отклонение размеров диаметра, определенных из расчета и эксперимента можно объяснить увеличением эффективной толщины образца, отклонением цилиндрических пор от положения нормали в объеме полимера, а также образованием кластеров из двух или большего числа пор.

Таблица. 4.3. Средние диаметры пор трековой мембраны в зависимости от поворота пленки.

Угол, град.	Размер проекции поры, мкм	Полученный размер, мкм
0°	3,0	3,5
30°	5	4,46
45°	7,07	5,5
60°	8,66	6,48

Таким образом, при наличии (или отсутствии) изменения среднего диаметра пор (или частиц), определенных из ИК спектров пленочного образца при его повороте относительно направления падающего ИК излучения, можно судить об анизотропии и ориентации пор (частиц) в полимерном образце.

Рассмотрим образец полимерного композита, в котором анизотропичные частицы изначально ориентированы под каким-то углом к оси экструзии в объеме полимера.

Записывая ИК спектры пропускания полимерного композита (рис. 4.29 а), с помощью расчета получаем размер диаметр проекции частицы наполнителя на плоскость перпендикулярную падающему излучению. При различных углах ориентации пленки, размеры проекций отличаются (рис. 4.29 б). Наибольшие изменения ИК спектра пропускания по отношению к исходному положению пленки (1) (рис. 4.26) происходят в случае ориентации образца, отвечающей (12) (рис.4.26). Видно, что с изменением угла поворота спектры смещаются в длинноволновую область, то есть сторону больших размеров частиц.

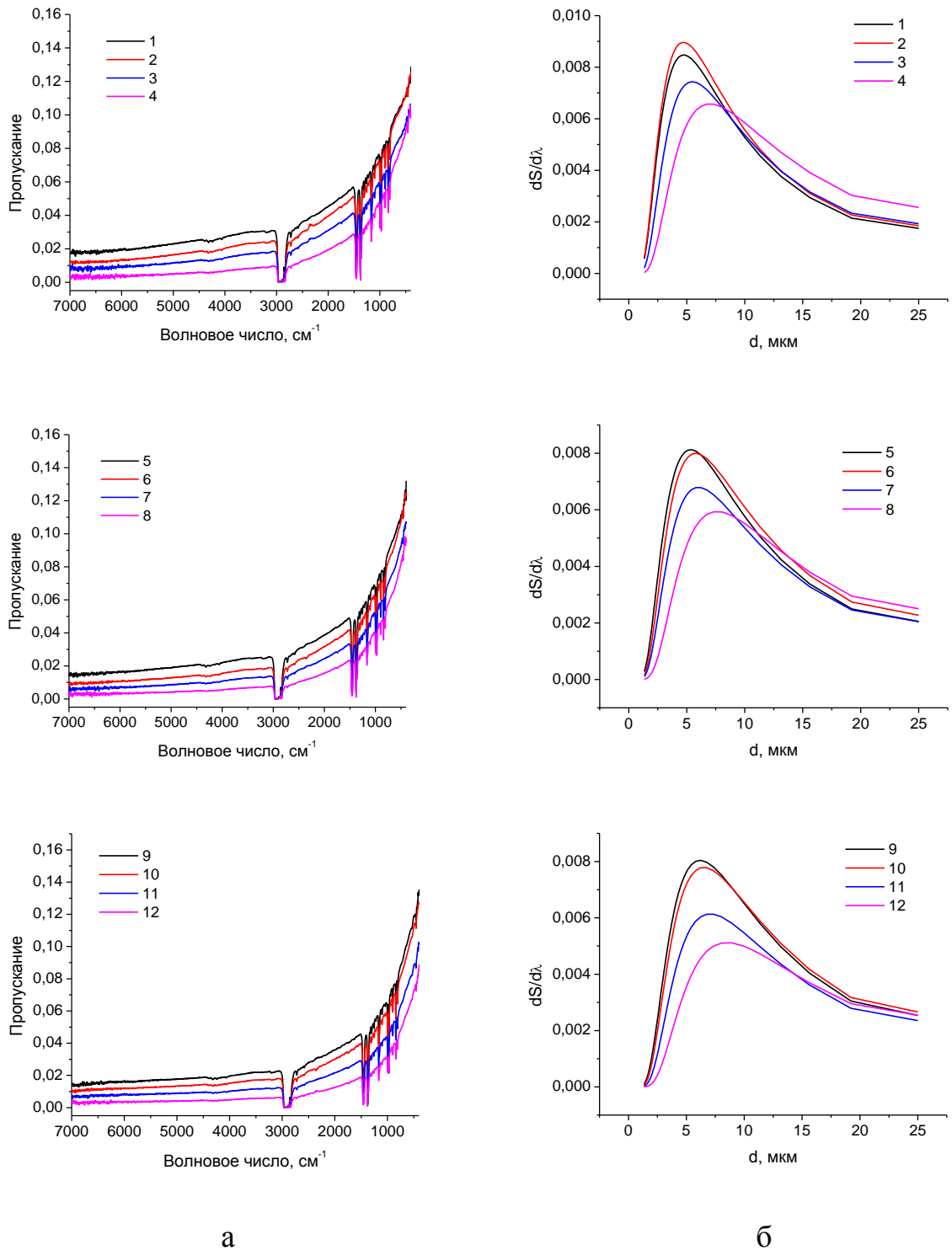


Рис. 4.29. ИК спектры пропускания композита ПП-УНВ (а), записанные в соответствии со схемой (рис.4.26), и распределения по размерам частиц УНВ (б)

На рис. 4.30 приведены микрофотографии сколов пленок композитов, которые позволяют считать, что частицы УНВ равномерно распределены в полимерной матрице, их размер соответствует заявленным производителем параметрам (средняя длина ~ 5 мкм, диаметр ~ 150 нм) и. заметно некоторое

преобладание ориентации УНВ в направлении экструзии, то есть перпендикулярно поверхности скола.

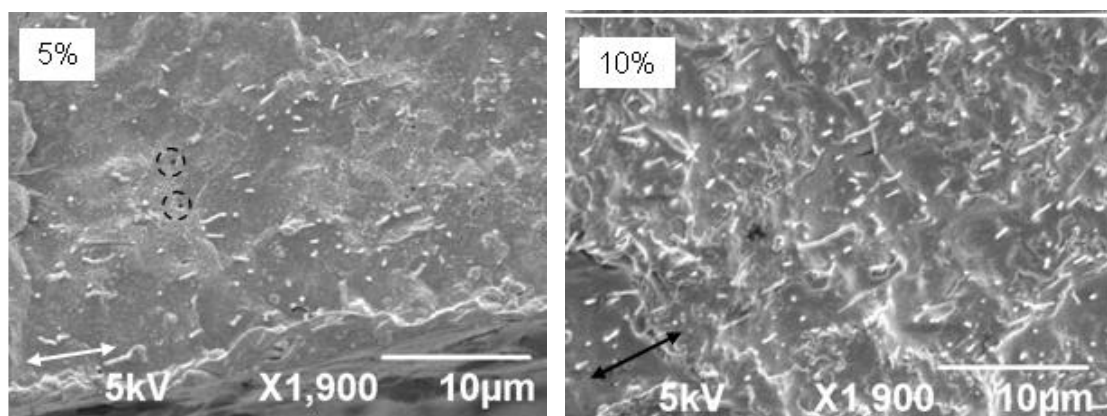


Рис.4.30. Микрофотографии сколов пленок ПП с различным содержанием УНВ. Концентрация наполнителя указана на фото. Направление длинного края пленки отмечено стрелками в левых нижних углах фотографий. Пунктирными окружностями выделены отверстия, оставшиеся в результате выдергивания УНВ при раскалывании материала [193]

В табл. 4.4 приведены данные о среднем размере частиц, рассчитанные по спектроскопической методике при различных поворотах пленки относительно осей X, Y и Z.

Таблица 4.4. Размер рассеивающих частиц, рассчитанный из спектроскопических данных в зависимости от угла поворота пленки относительно осей X, Y и Z в соответствии с рис. 4.27.

Материал		$\lambda=1$			
		0	30	45	60
ПП + 5% УНВ	0	4,73	4,81	5,42	6,96
	45	5,34	5,75	6,07	7,58
	90	6,20	6,52	7,00	8,44

Представим себе, как меняется величина проекции частицы на плоскость перпендикулярную падающему излучению (рис. 4.31). Для расчета ориентации частиц наполнителя внутри полимерной матрицы будем исходить из следующих соображений. На рис. 4.32 представлена схема изменения размера частицы, определяемого с помощью спектроскопического метода, который далее будем называть проекцией этой частицы на плоскость перпендикулярную падающему излучению при повороте пленки на каждые 30°.

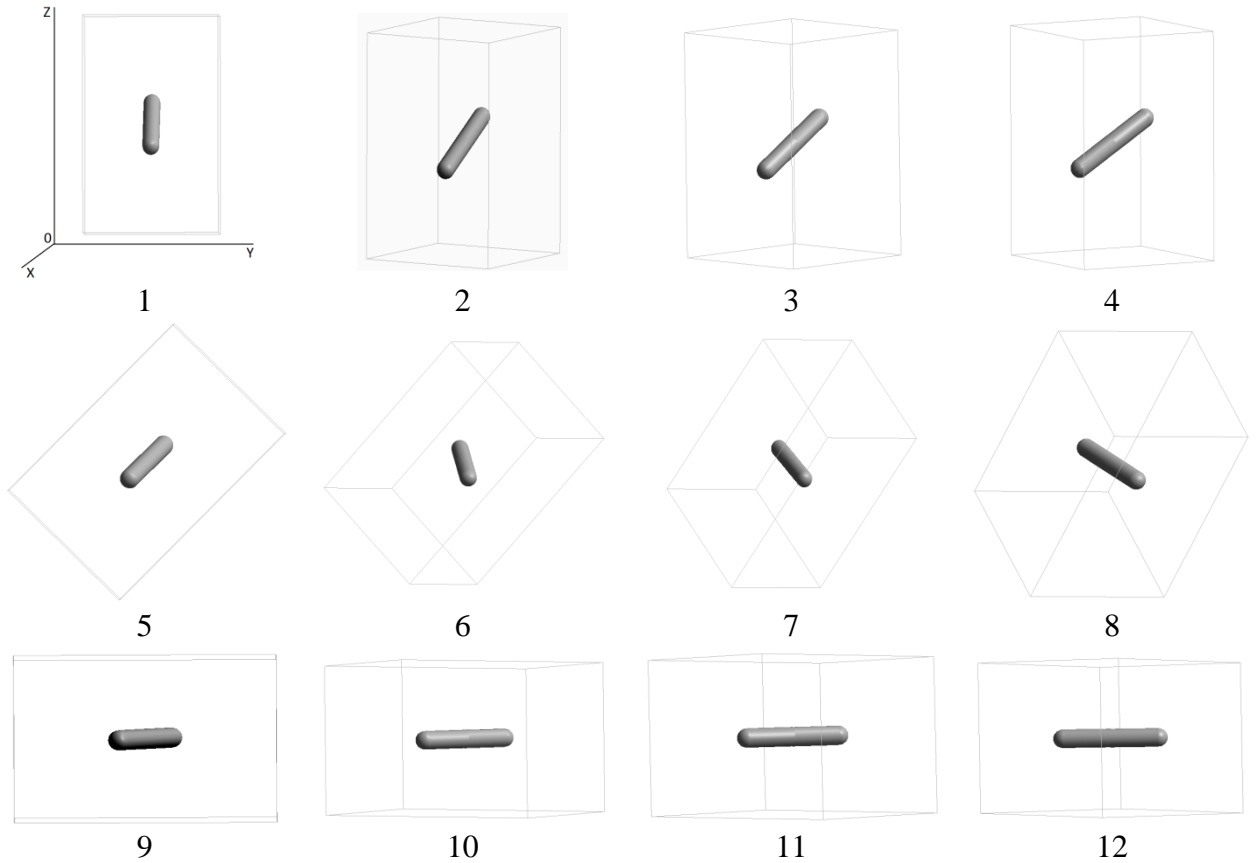


Рис.4.31. Схема расположения произвольной цилиндрической частицы при вращении пленки в соответствии с рис.4.26.

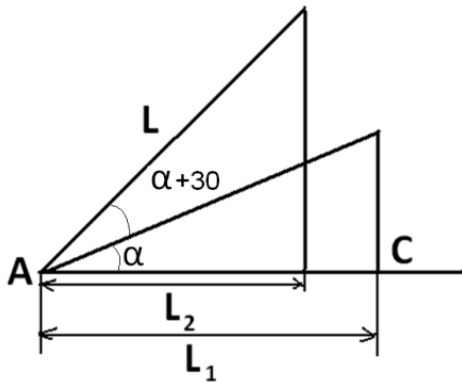


Рис. 4.32. Изменение размера проекции частицы наполнителя на плоскость перпендикулярную падающему излучению при повороте на 30° : α – угол ориентации частицы внутри полимерной матрицы, L_1 и L_2 – проекции частицы на плоскость перпендикулярную падающему излучению

Если предположить, что толщина цилиндрического агрегата много меньше его длины и сам агрегат сильно вытянут, то его можно считать отрезком. Зная проекции данного отрезка на плоскость при углах α , $\alpha+30^\circ$ и $\alpha+60^\circ$ к плоскости, представляется возможным найти α простым численным перебором его возможных значений.

$$L_1/\cos\alpha = D_1, L_2/\cos(\alpha + 30^\circ) = D_2, L_3/\cos(\alpha + 60^\circ) = D_3 \quad (4.1)$$

При этом в идеальном случае должно выполняться условие $D_1=D_2=D_3=L$ (размер частицы).

Изменяя значение α от 0 до 180° , подбирали такое его значение, чтобы отклонение D_1 , D_2 и D_3 от их среднего $L=(D_1+D_2+D_3)/3$ было минимальным.

Аналогичным образом были получены значения проекций анизометричных частиц наполнителя на плоскость перпендикулярную падающему излучению для кратностей вытягивания $\lambda=2, 4$ и 8 (табл. 4.5).

Таблица 4.5. Размер рассеивающих частиц, рассчитанный из спектроскопических данных в зависимости от угла поворота пленки относительно осей X, Y и Z в соответствии с рис. 4.27 для образцов пленок ПП-УНВ с кратностями вытягивания $\lambda=2, 4$ и 8 .

Кратность вытягивания				
$\lambda=2$				
	0	30	45	60
0	2,27	2,91	3,07	3,79
45	3,04	3,68	4,08	4,16
90	3,96	4,20	4,60	4,92
$\lambda=4$				
	0	30	45	60
0	2,27	2,91	3,07	3,79
45	3,04	3,68	4,08	4,16
90	3,96	4,20	4,60	4,92
$\lambda=8$				
	0	30	45	60
0				1,88
45	1,49	1,72	1,80	1,96
90	2,41	2,43	2,59	2,73

Так, для композитной пленки с 5% наполнением УНВ угол ориентации к оси экструзии в зависимости от кратности вытягивания пленки представлен в табл. 4.6. В таблице также представлены данные удельного сопротивления для неориентированного образца и образца с кратностью вытягивания $\lambda=8$. Удельное сопротивление растет для образца с большой кратностью вытягивания, что объясняется уменьшением контакта между частицами УНВ вследствие вытягивания композитной пленки.

Таблица 4.6. Углы ориентации анизометричных частиц УНВ внутри ПП матрицы и удельное сопротивление для образцов пленок с различными кратностями вытягивания

	Кратность вытягивания			
	$\lambda=1$	$\lambda=2$	$\lambda=4$	$\lambda=8$
Угол ориентации частицы к оси экструзии, град.	48°	43°	40°	36°
Удельное сопротивление ρ_V , Ом·м	10^1-10^{-2}	-	-	$10^{10}-10^9$

Таким образом, методы оптической спектроскопии могут быть использованы в практике создания композитов с определенными свойствами для определения ориентации частиц наполнителя – при условии, что размер частиц наполнителя находится в диапазоне 0,3 – 100 мкм и существует разница между коэффициентами преломления и плотностью полимерной матрицы и наполнителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований разработан и апробирован неразрушающий спектроскопический метод оценки структуры полимерных дисперсных систем. Показано, что анализируя спектры полимерных дисперсных систем, можно извлекать из величины рассеяния информацию о среднем диаметре и распределении рассеивающих агентов (пор или частиц наполнителя) по размерам.

В работе исследовано влияние концентрации и размера дисперсных частиц (поры и частицы наполнителя) на рассеяние во всем оптическом диапазоне (УФ, ближняя, средняя и дальняя ИК области) длин волн спектра.

В работе исследован широкий спектр материалов, в частности, спектроскопический метод применен к таким полимерным дисперсным средам, как полимерные композиты, пористые материалы, а также к водным суспензиям наполнителей.

В отличие от предыдущих исследований в данной работе расширен диапазон применения спектроскопической методики от 300 нм до 100 мкм. В рамках спектроскопического подхода разработана методика для определения анизотрии и ориентации анизотричных рассеивающих частиц (пор или частиц наполнителя) внутри полимерной матрицы. Это открывает дополнительные возможности характеристики строения дисперсных частиц внутри полимерной матрицы, наряду с методом динамического рассеяния света (в случае водных суспензий), а также микроскопией и малоугловым рентгеновским рассеянием (в случае полимерных композитов и пористых материалов).

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально доказана возможность характеристики размеров, анизотропии и ориентации дисперсных частиц внутри полимерной матрицы и жидких сред путем записи спектров образцов в УФ, видимой, ближней, средней и дальней ИК областях под разными углами к падающему излучению.

2. Примененный новый спектроскопический метод (подход) позволяет определить размеры пор и частиц наполнителя в полимерных дисперсных системах в диапазоне от 0,3 до 100 мкм.

3. Разработанный спектроскопический метод протестирован на пористых пленках ПЭ, полимерных композитах на основе ПП, ПЭ, ПЭТФ, ПВХ, наполненных карбонатом кальция, диоксидом титана, монтмориллонитом, углеродными нановолокнами, водных суспензиях данных наполнителей, что доказывает его состоятельность.

4. С помощью спектроскопического метода рассчитан угол ориентации углеродных нановолокон в полимерном композите для различного процентного содержания УНВ, определены зависимости механических свойств данных композитов от ориентации частиц УНВ.

5. Выведена формула для расчета ориентации дисперсных частиц внутри полимерной матрицы.

6. С помощью метода установлена зависимость сорбционных и механических свойств пористого материала от его структуры.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В завершение данной работы хочу выразить глубокую благодарность и признательность моему научному руководителю – профессору, доктору химических наук П.М. Пахомову за предоставленную тему исследований, обсуждение полученных результатов и помощь в работе. Хочется поблагодарить заведующего лабораторией спектроскопии ТвГУ кандидата химических наук С.Д. Хижняк за помощь в проведении эксперимента и полезные рекомендации.

Благодарю также за любезно предоставленные образцы трековых мембран д.х.н. Кравец Л.И. (ОИЯИ, г. Дубна), за образцы пористых пленок ПП и ПЭ – д.х.н. Ельяшевич Г.К. и к.х.н. Курындина И.С. (ИВС РАН), за образцы пористых пленок ПС – д.х.н. Эд. Бормашенко (г. Ариель, Израиль), за образцы полимерных композитов на основе ПП, наполненных углеродными нановолокнами – д.х.н. Цобкалло Е.С. и к.х.н. Москалюк О.А. (СПбГУТиД, г. Санкт-Петербург).

Хочется выразить признательность Михайлову И.В. за помощь и рекомендации, которые помогли избежать многих ошибок при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урьев, Н.Б. Структурированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №6. – С. 42–47.
2. Вережников, В.Н. Избранные главы коллоидной химии: Учебное пособие / В.Н. Вережников. – Воронеж: Изд-во Воронежск. гос. ун-та, 2011. – 188 с.
3. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия. 4 изд. / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина –М.: Высшая школа, 2006. – 444 с.
4. Яргаева, В. А. Дисперсные системы: Учеб. пособие / В. А. Яргаева, Л. В. Сеничева. – Хабаровск: Изд-во Хабар. гос. техн. ун-та, 2003. – 135 с.
5. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость. / М.М. Дубини. – М.: Химиздат, 1972. – 152 с.
6. Годымчук А.Ю. Дисперсионный анализ нанопорошков. Методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов, обучающихся по направлению подготовки 150100 «Материаловедение и технология новых материалов» / сост. Годымчук А.Ю., Арзамасцева Е.Ю., Курзина И.А. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 24 с.
7. Шеков А.А. Комозиционные полимерные материалы пониженной горючести на основе поливинилхлорида и диатомита: автореф. дис. На соискание ученой степени канд хим.наук / А.А. Шеков – Иркутск. – 2007. – С. 8.
8. Анализ частиц по размерам и форме [Электронный ресурс] // URL: <http://www.sympatec.com/RU/ImageAnalysis/Fundamentals.html> или ГОСТ (дата обращения: 06.08.2015)
9. Новый справочник химика и технолога [Электронный ресурс] // URL: http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/09_protsessy_i_apparaty_khimicheskikh_tekhnologiy_chast_I/5079 (дата обращения: 06.08.2015)

10. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию: пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
11. Мембранные инженерные системы [Электронный ресурс] // URL: <http://me-system.ru/membrany/tehnologiya-izgotovleniya-membran/metody-polucheniya-polimernyh-membran/> (дата обращения 06.08.2015)
12. Астахов, Е.Ю. Характеристики пористых пленок из политетрафторэтилена, полученных на основе порошков в спирте / Е.Ю. Астахов, Н.М. Больбит, Э.Р. Клишпонт, П.Г. Царин // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2005. – Т.27. – № 3. – С. 34–40.
13. Ferain, E. Pore shape control in nanoporous particle track etched membrane / E. Ferain, R. Legas // Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B. – 2001. – V. 174. – P. 116–122.
14. Samoilova, L.I. Etching of small pores in PETF by different alkalis / L.I. Samoilova, P.Yu. Apel // Radiation Measurements. – 1995. – V. 25. – P. 717–720.
15. Oleinikov, V.A. Polyethylenterephthalate track membranes with conical pores: etching by water-alkohol alkali solutions / V.A. Oleinikov, Yu. V. Tolmachyova, V.V. Berezkin, A.I. Vilensky, B.V. Mchedlishvili // Radiation Measurements. – 1995. – V. 25. – P. 713–714.
16. Apel, P.Yu. Heavy particle tracks in polymers and polymeric track membranes/ P.Yu. Apel // Radiation Measurements. – 1995. – V. 25. – P. 667–674.
17. Apel, P.Yu. track etching technique in membrane technology/ P.Yu. Apel // Radiation Measurements. – 2001. – V.34. – P. 559–566.
18. Apel, P.Yu. Diode-like single-ion track membrane prepared by electro-stopping / P.Yu. Apel, Yu.E. Korchev, Z. Siwy, R. Spohr, M. Yoshida // Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B. – 2001. – V. 184 (B). – P. 337–346.
19. Перепечкин, Л. П. Методы получения полимерных мембран /Л.П. Перепечкин // Успехи химии. – 1988. – Т. LVII. – Вып. 6. – С. 959–973.

20. Flerov laboratory of nuclear reactions [Электронный ресурс] // URL: http://flerovlab.jinr.ru/flnr/cap_track_rus.html (дата обращения 06.08.2015)
21. Dmitriev, S.N. Modification of track membrane structure by plasma etching / S.N. Dmitriev, L.I. Kravets, V.V. Sleptsov // Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B. – 1998. – V. 142. – P. 43–49.
22. Волынский, А. Л. Высокодисперсное состояние полимеров. / А. Л. Волынский, И. Ф. Бакеев. – М.: Химия, 1984. – 192 с.
23. Пат. 4290087 США //Р) КХим. 1982. 20.62.638.
24. Патент № 2140936 РФ. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения / Г.К. Ельяшевич, Е.Ю. Розова, Е.А. Карпов, приоритет от 15.04.97.
25. El'yashevich, G.K. Study of polyethylene orientation in the course of porous structure formation / G.K. El'yashevich, A.G. Kozlov, I.T. Moneva // Polymer Science. Series B. – 1998. – Т. 40. – № 3–4. – С. 71–74.
26. Kudasheva, O.V. The effect of the degree of orientation on the structure of highly oriented polyethylene / O.V. Kudasheva, E.A. Karpov, V.K. Lavrent'ev, G.K. El'yashevich // Polymer Science. Series A. – 1999. – Т. 41. – № 5. – С. 527–534.
27. Дмитриев, И.Ю. Полиморфные превращения в пленках поливинилиденфторида под влиянием ориентирующих воздействий / И.Ю. Дмитриев, В.К. Лаврентьев, Г.К. Ельяшевич // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2006. – Т. 48. – № 3. – С. 447–453.
28. Пат. 54-36187 Япония (1979) // РЖХим. 1980. 18.62 234.
29. Пат. 3813461 США // РЖХим. 1975. 12.62.224
30. Volynskii, A.L. Permeability of liquids through glassy polyethylene terephthalate films strained in adsorption-active medium / A.L. Volynskii, O.V. Kozlova, N.F. Bakeev // Vysokomolekularnye soedineniya Seria A. – V. 27. – № 10. – P. 2169–2174.

31. Yablonovitch, E. Photonic band-gap structures / E. Yablonovitch // *JOSA B* – 1993. – V. 10. – №2. – 283–295.
32. Berger, V. From photonic band gaps to refractive index engineering / V. Berger // *Opt. Mater.* – 1999. – №11. – P. 131–142.
33. Maystre, D. Photonic crystal diffraction gratings / D. Maystre // *Optics Express.* – 2001. – V. 8. – P. 209–216.
34. Knight, J.C. Photonic band gap guidance in optical fibers / J.C. Knight, J. Broeng, T.A. Birks, P.St. J. Russell // *Science.* – 1998. – V. 282. – P. 1476–1478.
35. Russell, P. Photonic crystal fibers / P. Russell // *Science.* – 2003. – V. 299. – P. 358–362.
36. Johnson S.G. Designing synthetic optical media: Photonic crystals / S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos // *Acta Mater.* – 2003. – V. 51. – P. 5823–5835.
37. Goldenberg, L.M. Optical properties of ordered arrays of large latex particles / L.M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumbe, B-R. Paulke, E. Goernitz // *Physica E.* 2003. V. 17. P. 433–435.
38. Edrington, A.C. Polymer-based photonic crystals / A.C. Edrington, A.M. Urbas, P. DeRege, C.X. Chen, T.M. Swager, N. Hadjicristidis, M. Xenidou, L.J. Fetters, J.D. Joannopoulos, Y. Fink, E.L. Thomas // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – 421–425.
39. Kimura, M. Long-range ordering of diblock copolymers inducted by droplet pinning / M. Kimura, M.J. Misner, T. Xu, S.H. Kim, T.P. Russel. // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 9910–9913.
40. Nagayama, K. Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films / K. Nagayama // *Colloids and Interfaces A.* – 1996. – V. 109. – P. 363–374.
41. Yabu, H. Preparation of honeycomb-patterned polyimide films by self-organization/ H. Yabu, M. Tanaka, K. Ijio, M. Shimomura // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 6297–6300.

42. Karthaus, O. Water-assisted formation of micrometer-size honeycomb patterns of polymers / O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa, T. Hashimoto // *Langmuir*. – 2000. – V. 25. – P. 6071–6076.
43. Jenekhe, S.A. Self-assembly of ordered microporous materials from rod-coil block copolymers / S.A. Jenekhe, X.L. Chen // *Science*. – 1999. – V. 283. P. 372–375.
44. Srinivasarao, M. Three-Dimensionally Ordered Array of Air Bubbles in a Polymer Film / M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel // *Science*. – 2001. – V. 292. – №6. – P. 79–83.
45. Bormashenko, Ed. Self-assembled honeycomb polycarbonate films deposited on polymer piezoelectric substrates and their applications / Ed. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, Y. Socol, O. Gendelman // *Polymers. For Advanced Technologies*. – 2005. – №16. – P. 299–304.
46. Bormashenko, Ed. Mesoscopic Patterning in Evaporated Polymer Solutions: Poly(ethylene glycol) and Room-Temperature-Vulcanized Polyorganosilanes/-siloxanes Promote Formation of Honeycomb Structures / Ed. Bormashenko, A. Malkin, A. Musin, Y. Bormashenko, G. Whyman, N. Litvak, Z. Barkay, V. Machavariani // *Macromol. Chem. Phys.* – 2008. – №209. – P. 567–576.
47. Bormashenko, Ed. Mesoscopic and submicroscopic patterning in thin polymer films: Impact of the solvent / Ed. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, St. Tamir, R. Cohen, M. Nunberg, V.-Zeev Gaisina, M. Gorelik, O.V. Gendelman // *Materials Letters*. – 2005. – № 59. – P. 2461–2464.
48. Gedde, U.W. *Polymer Physics*. / U.W. Gedde – London, Chapman Hall, 1995. – 189 p.
49. Seymour, R. *Structure- Property Relationships in Polymer*. / R. Seymour, C.E. Carraher – Plenum Press, New York, 1984. – 246 p.

50. Kickelbick, G. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications. / G. Kickelbick – Wiley-VCH, 2007. – 516 p.
51. Ruiz-Hitzky, E. Hybrid and biohybrid silicate based materials: molecular vs block-assembling bottom-up processes. / E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, M. Ogawa // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – P. 801–828.
52. Oliveira, M. Preparation of polymer-based nanocomposites by different routes/ M. Oliveira, A.V. Machado // Nanocomposites: synthesis, characterization and applications, 2013. 1-22 NOVA Publishers. 2013.
53. Musikhin, S. Luminescent properties and electronic structure of conjugated polymer-dielectric nanocrystal composites / S. Musikhin, L. Bakueva, E.H. Sargent, A. Shik // J. Appl. Phys. – 2002. – №91. – P. 6679–6683.
54. Sangermano, M. Photopolymerization of epoxy coatings containing iron-oxide nanoparticles / M. Sangermano, A. Priola, G. Kortabierra, A. Jimeno, I. Garcia, I. Mondragon, G. Rizza // Macromol. Mater. Eng. – 2007. – V. 292. – P. 956–961.
55. Sarkar, S. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications / S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A. SenGupta // J. Nanopart. Res. – 2012. – V.14. – P. 1–24.
56. Chen, J. A facile approach to polymer/clay nanocomposite by in situ redox polymerization / J. Chen, J. Qiao, H.-L. Liu, W.-Y. Yin, G.-C. Fu, Q.-F. Zhang // Curr. Nanosci. – 2011. – V. 7. – №4. – P. 552–555.
57. Zhu, L. High clay-content attapulgite/poly(acrylic acid) nanocomposite hydrogel via surface-initiated redox radical polymerization with modified attapulgite nanorods as initiator and cross-linker / L. Zhu, P. Liu, A. Wang // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – Vol.53. – №5. – P. 2067–2071.
58. Chen, L. In situ synthesis of transparent fluorescent ZnS–polymer nanocomposite hybrids through catalytic chain transfer polymerization technique / L. Chen, C. Wang, Q. Li, S. Yang, L. Hou, S. Chen // J. Mater. Sci. – 2009. – V. 44. – №13. – P. 3413–3419.

59. Dizman, C. Polysulfone/clay nanocomposites by in situ photoinduced crosslinking polymerization / C. Dizman, S. Ates, T. Uyar, M.A. Tasdelen, L. Torun, Y. Yagci // *Macromol. Mater. Eng.* – 2011. – V. 296. – P. 1101–1106.
60. Li, S.-M. Cellulose–silver nanocomposites: microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property / S.-M. Li, N. Jia, M.-G. Ma, Z. Zhang, Q.-H. Liu, R.-C. Sun // *Carbohydr. Polym.* – 2011. – V. 86. – №2. – P. 441–447.
61. Bogdal, D. Synthesis of polymer nanocomposites under microwave irradiation / D. Bogdal, A. Prociak, S. Michalowski // *Curr. Org. Chem.* – 2011. – V. 15. – №2. – P. 178–188.
62. Cao, J. One-pot synthesis of novel structure Fe₃O₄/Cu₂O/PANI nanocomposites as absorbents in water treatment / J. Cao, J. Li, L. Liu, A.-J. Xie, S. Li, L. Qiu, Y. Yuan, Y. Shen // *J. Mater. Chem., A.* – 2014. – V. 2. – P. 7953–7959.
63. Jo, C. Block-copolymer-assisted one-pot synthesis of ordered mesoporous WO_{3-x}/carbon nanocomposites as high-rate-performance electrodes for pseudocapacitors / C. Jo, J. Hwang, H. Song, A.H. Dao, Y.-T. Kim, S.H. Lee, S.W. Hong, S. Yoon, J. Lee // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – №30. – P. 3747–3754.
64. Hwang, J. One-pot synthesis of tin-embedded carbon/silica nanocomposites for anode materials in lithium-ion batteries / J. Hwang, S.H. Woo, J. Shim, C. Jo, K.T. Lee, J. Lee // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – №2. – P. 1036–1044.
65. Nielsch, K. Magnetic properties of template-synthesized cobalt/polymer composite nanotubes / K. Nielsch, F. J. Castaño, C. A. Ross, R. Krishnan // *Journal of Applied Physics.* – 2005. – V. 98. – P. 034318.
66. Müllner, M. Template-directed synthesis of silica nanowires and nanotubes from cylindrical core–shell polymer brushes / M. Müllner, T. Lunkenbein, J. Breu, F. Caruso, A.H.E. Müller // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – №10. – P. 1802–1810.

67. Ameen, S. Hydrazine chemical sensing by modified electrode based on in situ electrochemically synthesized polyaniline/graphene composite thin film / S. Ameen, M.S. Akhtar, H.S. Shin // *Sens. Actuators, B.* – 2012. – V. 173. – P. 177–183.
68. Liu, J. Synthesis, characterization, and multilayer assembly of pH sensitive graphene–polymer nanocomposites / J. Liu, L. Tao, W. Yang, D. Li, C. Boyer, R. Wuhler, F. Braet, T.P. Davis // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – №12. – P. 10068–10075.
69. Wu, C. Highly conductive nanocomposites with three-dimensional, compactly interconnected graphene networks via a self-assembly process / C. Wu, X. Huang, G. Wang, L. Lu, G. Chen, G. Li, P. Jiang // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – №4. – P. 506–513.
70. Cushing, B.L. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles / B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor // *Chemical Reviews.* – 2004. – V. 104. – №9. – P. 3893–3946.
71. West, R. Nonlinear absorption properties in novel gold nanostructured topologies / R. West, Y. Wang, T. Goodson // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2003. – V. 107. – №15. – P. 3419–3426.
72. Kamat, P.V. Metal-metal and metal-semiconductor composite nanoclusters / P.V. Kamat, M. Flumiani, A. Dawson // *Colloid Surface A- Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2002. – V. 202. – №2–3. – P. 269–279.
73. Roy, S.D. Magnetic properties of glassmetal nanocomposites prepared by the sol-gel route and hot pressing / S.D. Roy, D. Chakravorty, D.C. Agrawal // *Journal of Applied Physics.* – 1993. – V. 74. – №7. – P. 4746–4749.
74. Carpenter, E.E. Synthesis and magnetic properties of gold–iron–gold nanocomposites / E.E. Carpenter, A. Kumbhar, J.A. Wiemann, H.J. Srikanth Wiggins, W. Zhou, C.J. O'Connor // *Materials Science and Engineering.* – 2000. – V. 286. – №1. – P. 81–86.

75. Ruiz, P. Intermatrix synthesis of polymer–copper nanocomposites with tunable parameters by using copper comproportionation reaction / P. Ruiz, M. Muñoz, J. Macanás, D.N. Muraviev // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – №24. – P. 6616–6623.
76. Ruiz, P. Intermatrix synthesis of polymer stabilized inorganic nanocatalyst with maximum accessibility for reactants / P. Ruiz, M. Muñoz, J. Macanás, C. Turta, D. Prodius, D.N. Muraviev // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – №7. – P. 1751–1757.
77. Bastos-Arrieta, J. Morphological changes of gel-type functional polymers after intermatrix synthesis of polymer stabilized silver nanoparticles / J. Bastos-Arrieta, M. Muñoz, P. Ruiz, D. Muraviev // *Nanoscale Res. Lett.* – 2013. – V.8. – №1. – P. 1–4.
78. Domènech, B. Polymerstabilized palladium nanoparticles for catalytic membranes: ad hoc polymer fabrication / B. Domènech, M. Muñoz, D.N. Muraviev, J. Macanás // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V. 6. – №1. – P. 1–5.
79. Jeong, W. Y. The transport properties of polymer membrane-fabric composites / W. Y. Jeong, S. K. An // *Journal of Materials Science.* – 2001. – V. 36. – №19. – P. 4797–4803.
80. El'yashevich, G.K. Highly permeable microporous polyethylene as a new separation material for chemical current sources / G.K. El'yashevich, A.E. Bitskii, A.G. Kozlov, E.Yu. Rozova // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 1997. – T. 70. – № 7. – C. 1114–1118.
81. Tomczak, N. Designer polymer–quantum dot architectures / N. Tomczak, D. Jan'czewski, M. Han, C.J. Vancso // *Progress in Polymer Science.* – 2009. – V. 34. – № 5. – P. 393–430.
82. Oikawa, H. New Class Materials of Organic-Inorganic Hybridized Nanocrystals / Nanoparticles, and Their Assembled Micro- and Nano-Structure toward Photonics / H. Oikawa, T. Onodera, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi. // *Adv. Polym. Sci.* – 2010. – V. 231. – P. 147–190.

83. Park, D.H. Hybrid Nanostructures II-Conjugated Polymers and Nanoscale Metals: Synthesis, Characteristics, and Optoelectronic Application / D.H. Park, M.S. Kim, J. Joo. // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V. 39. – P. 2439
84. Alexandridis, P. Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers / P. Alexandridis // Chem. Eng. Technol. – 2011. – V. 34. – P. 15–28.
85. Gusev, A.A. Numerical search for morphologies providing ultra high elastic stiffness in filled rubbers / A.A. Gusev, M.G. Rozman. // Comput. Theor. Polym. Sci. – 1999. – V. 9. – Iss. 3-4. – P. 335–337.
86. Gusev, A.A. Rational design of nanocomposites for barrier applications/ A.A. Gusev, H.R. Lusti. //Adv. Mater. – 2001. – V.13. – №21. – P. 1641.
87. Gusev, A. Stiffness and thermal expansion of short fiber composites with fully aligned fibers / A. Gusev, H.R. Lusti, P.J. Hine. //Adv. Eng. Mater. – 2002. – V. 4. – №12. – P. 927–931.
88. Sheng, N. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle / N. Sheng, M.C. Boyce, D.M. Parks, G.C. Rutledge, J.I. Abes, R.E. Cohen. // Polymer. – 2004. – V.45. – №2. – P. 487–506.
89. Buxton, G.A. Lattice Spring Model of Filled Polymers and Nanocomposites / G.A. Buxton, A.C. Balazs. // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – P. 7649.
90. Нильсен, Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций./ Л.Е. Нильсен. – М.: Химия, 1978. – 310 с.
91. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
92. Герасин, В.А. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин, Е.М. Антипов, В.В. Карбушев, В.Г. Куличихин, Г.П. Карпачева, Р.В. Талрозе, Ю.В. Кудрявцев // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – №4. – С. 303–332.

93. Sumita, M. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles / M.Sumita, Y.Tsukumo, K.Miyasaka, K.Ishikawa. // J. Mater. Sci. – 1983. – V. 18. – P. 1758–1764.
94. Hussain, M. Water Ingression and `compression` properties of Epoxy `containing` ash `particles with their Surfaces Containing Paraffin Oil Film / M. Hussain, A. Nakahira, S. Nishijima, K. Niihara. // Mater. Lett. – 1996. – V. 27. – P. 21–25.
95. Sumita, M. Dynamic mechanical properties of polypropylene composites filled with ultrafine particles / M. Sumita, H. Tsukihi, K. Miyasaka, K. Ishikawa // J. Appl. Polym. Sci. – 1984. – V. 29. – P. 1523–1530.
96. Lau, K.-t. A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials / K.-t.Lau, C.Gu, D.Hui. // Composites. – 2006. Part B: Eng. – V. 37. – P. 425–436.
97. Lee, H.-S. PTPO based nanocomposites. Part 2: thermal expansion behavior / H.-S.Lee, P.D.Fasulo, W.R.Rodgers, D.R.Paul // Polymer. – 2005. – V. – 46. – P. 11673–11689.
98. Markarian, J.. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites / J.Markarian. // Plast. Addit. Compound. – 2005. – V. 7. – №6. – P. 18-21.
99. Friedrich, K. Failure processes in particulate filled polypropylene / K. Friedrich, U.A. Karsch. // Fibre Sci. Technol. – 1983. – V. 18. – P. 37–52.
100. Wong, F.C. Mechanical behavior of particulate composites: Experiments and micromechanical predictions / F.C. Wong, A. Ait-Kadi. // J. Appl. Polym. Sci. – 1995. – V. 55. – P. 263–278.
101. Shao-Yun, F. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites / F. Shao-Yun, F. Xi-Qiao, L. Bernd, M. Yiu-Wing // Composites: Part B. – 2008. – V. 39. – P. 933–961.
102. Полимерные композиционные материалы: на русском языке [Электронный ресурс] // URL: <http://p-km.ru/prochnost-napolnennyx->

[polimerov/mexanizm-uprochneniya-polimerov-vysokodispersnymi-chasticami.html](#) (дата обращения: 06.08.2015)

103. Ahmed, S. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites / S. Ahmed, F.R. Jones. // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. – P. 4933–4942.
104. Bigg, D.M. Mechanical properties of particulate filled polymers / D.M. Bigg. // Polym. Compos. – 1987. – V. 8. – P. 115–122.
105. Ashton, J.E. Primer on Composite Materials: Analysis. / J.E. Ashton, J.C. Halpin, P.H. Petit. – Technomic, Stanford, 1969. – 227 p.
106. Hull, D. An Introduction to Composite Materials. (2nd Ed.). / D. Hull, T.W. Clyne. – Cambridge University Press, New York, 1996. – 326 p.
107. Alexandre, M. Polymer-Layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois. // Mater. Sci. Eng. R. – 2000. – Vol. 28. – P. 1–63.
108. Sinha Ray, S. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing / Sinha Ray, M. Okamoto. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V. 28. – P. 1539–1641.
109. Коробщикова Т.С., Орлова Н.А., Дементьева Д.И. Исследование влияния фактора анизотропии волластонита на прочностные характеристики полимерных материалов // Ползуновский альманах. – 2011. – №4/2. – С. 273–275.
110. Grim, R.E. Clay Mineralogy. / R.E. Grim. – New York, McGraw-Hill, 1953. – 384 pp.
111. Веттегрень, В.И. Влияние формы частиц наполнителя на прочность полимерного композита / В.И. Веттегрень, А.Я. Башкарев, М.А. Суслов // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – Вып. 6. – С.135–138.
112. Медведева, А.В. Классификация методов контроля пористости материалов / А.В. Медведева, Д.М. Мордасов, М.М. Мордасов // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18. – № 3. – С. 749–754.

113. Репникова, Е.А. Пористость материалов и методы ее определения : учеб. пособие / Е.А. Репникова, В.В. Петрова. – Петрозаводск : Изд-во Петрозавод. гос. ун-та, 2007. – 97 с.
114. Слоущ, В.Г. Определение пористости огнеупоров / В.Г. Слоущ // Дефектоскопия. – 1988. – № 7. – С. 71–75.
115. Бобыренко, Ю.Я. Прибор для определения плотности дисперсных материалов / Ю.Я. Бобыренко // Завод. лаб. – 1965. – Т. 31, № 2. – С. 243–234.
116. Брюханов, Б.К. Измерение количества вещества, уровня, объема, давления, состава : учеб. пособие / Б.К. Брюханов, Б.К. Григоровский, В.Н. Ерицев. – Куйбышев: Изд-во Куйбышев. политехн. ин-та, 1986. – 90 с.
117. Камакин, Н.М. Метод вдавливания ртути и его приложение для характеристики пористой структуры адсорбентов // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 47–58.
118. Плаченнов, Т.Г. Определение структуры пористых тел методом вдавливания ртути / Т.Г. Плаченнов, В.В. Александров, Г.М. Белоцерковский // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 59–71.
119. Voutou, B. Electron Microscopy: The Basics. Physics of Advanced Materials / B. Voutou, E.-C. Stefanaki – Winter School. 2008.
120. Штанский, Д. В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д.В. Штанский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – №5. – С. 81–89.
121. Kuznetsov, S.P. Determination of Polyolefine Based Composites Nanostructure Parameters by Very Cold Neutrons Scattering / S.P. Kuznetsov, I.L. Dubnikova, V.S. Litvin, I.V. Meshkov, A.V. Shelagin, A.I.

- Udovenko // *Acta Physica Polonica A.* – 2010. – V. 117. – № 5. – P. 727–732.
122. Кузьмичева, Г.М. Рентгенография наноразмерных объектов Ч.1. Уч. пособ. / Г.М. Кузьмичева – Москва, МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2010. – 80 с.
123. Yong, G. Effects of Surface Modification, Carbon Nanofiber Concentration, and Dispersion Time on the Mechanical Properties of Carbon-Nanofiber–Polycarbonate Composites / Yong Gao, Peng He, Jie Lian, Mark J. Schulz, Jiang Zhao, Wei Wang, Xiaqin Wang, Jing Zhang, Xingping Zhou, Donglu Shi. // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2007. – V. 103. – P. 3792–3797.
124. Пахомов, П.М. Исследование трековых мембран на основе полиэтилентерефталата методом ИК спектроскопии / П.М. Пахомов, М.Н. Маланин, Е.В. Круглова, С.Д. Хижняк // *Высокомолек. соед.* – 2001. – Т. 43 Б. – №4. – С. 764–769.
125. X-Ray Microscopy / Eds G. Schmahl, D. Rudolf. — Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. — 345 p.
126. Guinier, A. Small-Angle Scattering of X-rays. / A. Guinier, G. Fournet – Wiley, New York, 1955. – 268 p.
127. Glatter, O. Small Angle X-Ray Scattering / O. Glatter, O. Kratky – Academic Press, London, 1982. – 515 p.
128. Feigin, L. A. Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering / L. A. Feigin, D. I. Svergun – Plenum Press, New York, 1987. – 335 p.
129. Caban, R. Investigations of the structure of composites of PP/GF by means of X-ray methods / R. Caban, Z. Nitkiewicz // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* – 2007. – V. 23. – №. 1. – P. 55–58.
130. Peruzzo, P. J. SAXS studies of nanosilica/ polyurethane composites / P. J. Peruzzo, O. R. Pardini, J. I. Amalvy // *LNLS.* – 2007. Activity Report.

131. Matos, B. R. SAXS spectra of composite electrolytes Nafion-Silica and Nafion-Titania: a morphological study / B. R. Matos, M. A. Dresch, R.A. Isidoro, M. Linardi, E.I. Santiago, J. F. Q. Rey, F. C. Fonseca // LNLS. – 2007. Activity Report.
132. Ito, Y. A new small angle X-ray scattering technique for determining nano- scale pore /particle size distributions in thin film / Y. Ito, K. Omote, J. Harada // *Advances in X-ray Analysis*. – 2003. – V. 46. – P. 56–60.
133. Huang, E. Pore size distributions in nanoporous methyl silsesquioxane films as determined by small angle x-ray scattering/ E. Huang, M. F. Toney, W. Volksen, D. Mecerreyes, P. Brock, H.-C. Kim, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, V. Y. Lee, T. Magbitang, R. D. Miller, L. B. Lurio // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – №. 12. – P. 2232–2234.
134. Radlinski, A.P. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal / A.P Radlinski, M Mastalerz, A.L Hinde, M Hainbuchner, H Rauch, M Baron, J.S Lin, L Fan, P Thiagarajan // *International Journal of Coal Geology*. – 2004. – V.59. – №. 3–4. – P. 245–271.
135. Marega, C. A Direct SAXS Approach for the Determination of Specific Surface Area of Clay in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites / C. Marega, V. Causin, R. Saini, A. Marigo, A. P. Meera, Sabu Thomas, K. S. Usha Devi // *J. Phys. Chem. B*. – 2012. – V. 116. – P. 7596–7602.
136. Turkovic, A. SAXS Studies of TiO₂ Nanoparticles in Polymer Electrolytes and in Nanostructured Films / A. Turkovic, P. Dubcek, K. Juraic, A. Drasner, S. Bernstorff // *Materials*. – 2010. – V. 3. – P. 4979–4993.
137. Pikus, S. SAXS studies of porous materials coated by organic layer / S. Pikus, E. Kobylas // *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*. – 2003. – V.11. – №. 5 (44). – P. 70–74.
138. Junaid, S. Use of wide-angle X-ray diffraction to measure shape and size of dispersed colloidal particles / S. Junaid, S. Qazia, A. R. Renniea, J.

- K. Cockcroftb, M. Vickers // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 338. – № 1. – P. 105–110.
139. Bolze, J. Size Distribution Determination of Nanoparticles and Nanosized Pores by Small-Angle X-Ray Scattering on a Multi-Purpose X-ray Diffractometer Platform / J. Bolze, S. Rekhi, K. Macchiarola, B. Litter // *NSTI-Nanotech*. – 2010. – V. 1. – P.57–60.
140. Kratochvil, J. P. Light Scattering / J. P. Kratochvil // *Analytical chemistry*. – 1966. – V.38. – №5. – P. 517–526.
141. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: пер. с англ. / К. Борен, Д. Хафмен – М.: Мир, 1986. – 664 с.
142. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф– М.: Наука, 1973. – 721 с.
143. Вукс, М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах / М.Ф. Вукс – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. – 320 с.
144. Саржевский, А.М. Оптика. Полный курс. – Изд. 2-е. – М.: Едитория УРСС, 2004. – 608 с.
145. Шифрин, К.С. Определение спектра частиц дисперсной системы по данным о ее прозрачности. Ч. 6. Экспериментальная проверка метода на моделях / К.С. Шифрин, А.Я. Перельман, В.Г. Бахтияров // *Оптика и спектроскопия*. – 1966. – Т. 20. – №4. – С. 145–153.
146. Исимару, А. Распространение и рассеяния волн в случайно-неоднородных средах / А. Исимару – М.: Мир, 1981. – Т.1. – 317 с.
147. Хенл, Х. Теория дифракции / Х. Хенл, К. Мауэ, К. Вестфаль – М.: Мир, 1964. – 428 с.
148. Mie, G. // *Ann. Physik*. – 1908. – V. 25. – S. 377–445.
149. Kerker, M. The scattering of light and other electromagnetic radiation. / M. Kerker. New York, London: Academic Press, 1969. – 666 p.
150. Yeh, C. Scattering by liquid-coated prolate spheroids / C. Yeh // *JASA*. – 1969. – V. 46. – №3B. – P.797–801.

151. Бутиков, Е.И. Оптика / Е.И. Бутиков – Москва, Высшая школа, 1986. – 512 с.
152. Зисман, Г.А. Курс общей физики / Г.А. Зисман, О.М. Тодес – Москва, Наука, 1970. – Т.3 – 495 с.
153. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч.1. / Я. Рабек – Москва, Мир, 1983. – 384 с.
154. Сивухин, Д.В. Общий курс физики: Оптика. – Т.4. – М.: Наука. 1980. – 755 с.
155. Слуцкер, Л.И. Некоторые вопросы теории рассеяния электромагнитного излучения на субмикроскопических частицах несферической формы / Л.И. Слуцкер, В.А. Марихин // Оптика и спектроскопия. – 1961. – Т.10. – №2. – С. 232–239.
156. Twoney, S. Influence of internal scattering on optical properties of particles and drops in the near infrared / S. Twoney // Applied Optics. – 1987. – V. 26. – №7. – P. 1342–1347.
157. Барковский, В.Ф. Физико-химические методы анализа. Уч. Для техн. / В.Ф. Барковский, С.М. Горелик, Т.Б. Городенцева. – М.: Высшая школа, 1972. – 344 с.
158. Шифрин, К. С. Определение спектра частиц дисперсной системы по данным о её прозрачности / К.С. Шифрин, А.Я. Перельман // Опт. и спектроскоп. – 1963. – Т.15. – Вып.5. – С.533–542.
159. Шифрин, К. С. Определение спектра частиц дисперсной системы по данным о её прозрачности. / К.С. Шифрин, А.Я. Перельман // Опт. и спектроскоп. – 1963. – Т.15. – Вып.5. – С.667–675.
160. Шифрин, К. С. Определение спектра частиц дисперсной системы по данным о её прозрачности. / К.С. Шифрин, А.Я. Перельман // Опт. и спектроскоп. – 1964. – Т. 16. – Вып.1. – С.117–128.
161. Шифрин, К. С. Определение спектра частиц дисперсной системы по данным о её прозрачности. / К.С. Шифрин, А.Я. Перельман // Опт. и спектроскоп. – 1966. – Т.20. – Вып.1. – С.143–153.

162. Van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles* / Van de Hulst H. C. – New York, London, 1957.
163. Теоретические и прикладные проблемы рассеяния света / под ред. Б.И. Степанова, А.П. Иванова. – Минск: Наука и техника, 1971. – 487 с.
164. Привалов, В.Е. Экспериментальное зондирование промышленных аэродисперсных потоков / В.Е. Привалов, С.В. Половченко, П.В. Чартий // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2014. – № 4(206). – С. 64–73.
165. Павленко, А.А. Метод определения дисперсности субмикронных аэрозолей по их спектральной прозрачности / А.А. Павленко, О.Б. Кудряшова, С.С. Титов, Е.В. Максименко // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 262–266.
166. Титов, С.С. Алгоритм реализации метода спектральной прозрачности диагностики аэрозольных сред / С.С. Титов, В.А. Архипов // XVII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии» – С.79–80.
167. Архипов, В.А. Лазерные методы диагностики гетерогенных потоков / В.А. Архипов – Томск.: Изд-во Томского университета, 1987.– 140 с.
168. Дейрменджан, Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами / Д. Дейрменджан – М.: Мир, 1997. – 165 с.
169. Шифрин, К.С. Рассеяние света в мутной среде / К.С. Шифрин – М.: Гостехиздат, 1951. – 288 с.
170. Байвель, Л.П. Измерение и контроль дисперсности частиц методом светорассеяния под малыми углами / Л.П. Байвель, А.С. Лагунов – М.: Энергия, 1977. – 86 с.
171. Справочник химика. – Т.4. Л.: Химия, 1967. – 920 с.
172. Курындин, И.С. Влияние ориентационных воздействий на структуру и физико-механические свойства пористых пленок

- полиэтилена / И.С. Курындин, Е.Ю. Розова, V. Bukosek, Г.К. Ельяшевич // Высокомол. соедин. – 2010. – Т.52 А. – № 12. – С. 2123–2130.
173. Кестинг, Р.Е. Синтетические полимерные мембраны // Пер. с англ. под ред. В.К. Ежова. М.: Химия, 1991.
174. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия – 1986. – 248 с.
175. Теньковцев А.В. Конформационные и конфигурационные превращения в мезоморфных полиэфирах, индуцированные жидкокристаллическим состоянием : Дис. ... д-ра хим. наук / А.В. Тенковцев. – СПб. – 1998.
176. Ding, H. Synthesis and characterization of novel nylon 6/polyimide/nylon 6 copolymers / H. Ding, F.W. Harris // Pure and Appl. Chem. – 1997. – V.67. – P.1995—2004.
177. Frank, A. Settle Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. – Prentice Hall PTR. – 1997. – 995 pp.
178. Пахомов, П.М. ИК спектроскопический метод определения пористости полимеров./ П.М. Пахомов, М.Н. Маланин, С.Д. Хижняк // Высокомолек. соедин. – 2005. – Т. 47 Б. – №6. –С. 1066–1072.
179. Пахомов, П.М. Новый спектроскопический подход к характеристике пористых и наполненных материалов / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, С.Ю. Жаров, К.-J. Eichhorn // Химические волокна. – 2008. – №3. – С.63–71.
180. Пахомов, П.М. Физические методы исследования / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, В.Е. Ситникова. – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2013. – 142 с.
181. Борн, М. Основы оптики. / М. Борн, Э. Вольф. – Наука, Москва, 1973. – 721 с.
182. Пахомов, П.М. ИК спектроскопическое изучение наполненных полимерных пленок / Пахомов П.М., Маланин М.Н., Кузнецов А.Ю.,

- Хижняк С.Д, Ананьева Т.А. // Ж. прикладной химии. – 2006. – Т.79. – №6. – С.1014–1017.
183. Ситникова, В.Е. Анализ морфологии полимерных композитов ИК спектроскопическим и микроскопическим методами / В.Е. Ситникова, К.-J. Eichhorn, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь. – 2012. – Т.18. – С.37–43.
184. Карбоцепные синтетические волокна / под ред. К.Е. Перепелкина. – М.:Химия, 1976. – 416 с.
185. Розова, Е. Ю. Структура и механические свойства пористых пленок из полиэтилена различной молекулярной массы / Е. Ю. Розова, И. С. Курындин, В. К. Лаврентьев, Г. К. Ельяшевич // Высокомогл. соед. Серия А. – 2013. – Т. 55. – № 10. – С. 1255–1262.
186. Ельяшевич, Г.К. Пористая структура, проницаемость и механические свойства микропористых пленок из полиолефинов / Г.К. Ельяшевич, И.С. Курындин, В.К. Лаврентьев, А.Ю. Бобровский, V. Bukosek. // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 9. – С. 1787–1796.
187. Ситникова, В.Е. Исследование пористых пористых пленок полиэтилена методом оптической спектроскопии / В.Е. Ситникова, И.С. Курындин, Г.К. Ельяшевич, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2013. – №30. – С.106–114.
188. Роголёв А.В., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. // Сборник трудов XII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск: Изд-во ТПУ. – 2006. – Т.1. – С. 512–515.
189. Ahmed, S. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites/ S. Ahmed, R.F. Jones // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. – P. 4933–4942.
190. Sitnikova, V. E. Evaluation of Filler Particle Size within Polymer Matrix by Optical Spectroscopy / V. E. Sitnikova, S. D. Khizhnyak, and P.

- M. Pakhomov. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87. – N. 6. – P. 810–817.
191. Ситникова, В.Е. Применение метода дальней ИК спектроскопии для анализа морфологии полимерных композитов / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, Е. Ruehl, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь. – 2015. – Вып. 21. – С.15–19.
192. Ситникова, В.Е. Термооптические исследования жидкокристаллического полимера / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2013. – №14. – С.185–192.
193. Ситникова, В.Е. Характеристика ориентации углеродных нановолокон в полипропиленовой плёнке методом оптической спектроскопии. Новый подход. / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, О.А. Москалюк, Е.С. Цобкалло, В.Е.Юдин, П.М. Пахомов. // Химические волокна. – 2015. – №3. С. 87–92.