Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для исследования полимеров

Confocal Raman microscopy applications in the polymer industry

ФОРРЕСТ ДЖ. ВИСНЕР
FORREST J. WEESNER

Thermo Fisher Scientific, Мэдисон, США
Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA
marketing@intertech-corp.ru

Современная спектроскопия комбинационного рассеяния – мощный метод неразрушающего исследования полимеров в любой форме: гранулы, порошки и готовые изделия. Высокое пространственное разрешение спектрометров, снабженных конфокальным микроскопом, делает возможным точное определение размеров включений в полимер и других дефектов, а также толщин слоев многослойных композиций без трудоемкой пробоподготовки. Быстрый поиск по библиотекам спектров облегчает идентификацию отдельных компонентов композиции.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, КР, Раман, анализ дефектов, включений, многослойных композиций

Raman spectroscopy, in general, is well suited for polymer studies. The sample may be in any form, including beads, films, or molded parts, and analyzed nondestructively with little or no preparation. Raman is sensitive to polymer microstructure along the backbone, crystallinity and conformation. Reliable quantitative methods are available to measure parameters such as copolymer ratios. As the popularity of confocal Raman microscopy grows, many other applications related to defect analysis, product characterization, and studies of competitive products will emerge.

Keywords: Raman spectroscopy, Raman, analysis of defects, inclusions, multilayer compositions

Эффект комбинационного рассеяния (КР) был обнаружен независимо двумя группами исследователей в Советском Союзе и Индии в 1928 году [1, 2]. Сущность этого эффекта заключается в неупругом рассеянии оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающемся заметным изменением его частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

Начиная с первых лет эффект КР или, как его называют в зарубежной литературе, Рамановский эффект, использовали для исследования структуры молекул. Несмотря на то, что регистрируемое при этом излучение имеет чрезвычайно низкую интенсивность и требует довольно сложного оборудования для регистрации, число работ, посвященных этим исследованиям, было весьма велико. Способ фоторегистрации получаемых спектров в видимой области и быстрый прогресс в разработке чувствительных фотоматериалов позволял накапливать все больше данных по спектрам КР, в то время как инфракрасная (ИК) спектроскопия, применяемая сейчас повсеместно, существенно отставала от спектроскопии КР в силу трудностей с регистрацией сигнала. Вместе с тем эксперимент по регистрации КР оставался технически очень сложным, и по мере развития ИК методов спектроскопия КР постепенно потеряла свою значимость как метод рутинного исследования молекулярных структур.

Однако прогресс в конструкции спектральных приборов и, в первую очередь, в изготовлении чувствительных, малошумящих матричных детекторов и компактных возбуждающих лазеров высокой яркости позволил перевести эксперименты в области КР-спектроскопии на новый уровень, постепенно внедрив их в практику аналитических измерений в самых разнообразных отраслях, включая академические исследования, криминалистическую экспертизу, исследование драгоценных и поделочных камней и т.д. Одним из важнейших современных применений спектроскопии КР является исследование полимеров.

*Современные спектрометры КР серии DXR3,
Thermo Fisher Scientific*

Сердцем новейших спектрометров КР является так называемый спектрограф [3] – блок, объединяющий фокусирующие и коллимирующие элементы, дифракционную решетку и матричный CCD-детектор (схема спектрографа Triplet компании Thermo Scientific приведена на рис.1).

Рис. 1 Схема спектрографа Triplet спектрометров семейства DXR3 (Thermo Scientific).

Модульное построение прибора позволяет создать унифицированную серию спектрометров различного назначения: например, на базе Triplet фирмой Thermo Scientific выпущены унифицированные спектрометры DXR SmartRaman (для крупных проб: таблеток, бутылок, ампул, пробирок и т.п.) и DXR Raman Microscope (для микрообъектов), причем обе модели могут работать с лазерами с разными длинами волн, а также с волоконно-оптическим зондом для массивных неделимых или удаленных проб.

Лазеры высокой яркости позволяют при небольшой мощности получить высокую плотность энергии на исследуемом образце, что увеличивает интенсивность сигнала КР на порядок по сравнению со случаем, когда используется «обычный» лазер. В то же время использование таких лазеров, имеющих очень маленький диаметр луча, может быть источником погрешностей при исследовании гетерогенных проб, например, таблеток лекарственных средств. Специально для устранения этой проблемы и усреднения получаемого спектра при анализе подобных объектов фирмой Thermo Scientific предложена и реализована в приборе DXR3 SmartRaman система VDPS (Variable Dynamic Point Sampling) – подвижной точки исследования [4]. При включении такой системы луч возбуждающего лазера описывает на поверхности объекта сложную кривую размахом до 5 мм, что приводит к эффективному усреднению (рис. 2).

Одна из главных особенностей современных дисперсионных спектрометров КР – возможность совместной работы с конфокальным

оптическим микроскопом для освещения исследуемого объекта и сбора рассеянного излучения (рис. 3). При этом, в зависимости от используемого лазера, удается получить световое пятно размером от 0,5 до 3 мкм, что позволяет регистрировать спектры микрообъектов как на поверхности пробы, так и в глубине образцов, прозрачных для соответствующего возбуждающего лазера.

Рис. 2. Траектория движения лазерного луча по поверхности пробы при включении VDPS.

Рис. 3. Принцип действия конфокального микроскопа. Пунктиром показаны лучи, отсекаемые апертурой.

Исследование поверхностных загрязнений

Изучение загрязнений, находящихся на поверхности полимера, зачастую позволяет выяснить источник брака при дальнейшей переработке полимера или отказов при эксплуатации готового изделия. В качестве примера на рис. 4 приведена микрофотография кристаллов, находящихся на поверхности полимерной пленки [5] (получено на КР микроскопе фирмы Thermo Scientific).

Рис. 4. Микрофотография и спектральная карта загрязнения (получено в программе Atlas).

Для участка поверхности, выделенного на фотографии прямоугольником, была построена спектральная карта по полосе КР 1088 см^{-1} , показанная на рисунке рядом с фотографией и показывающая, как распределены по поверхности вещества, имеющие в спектре эту полосу. Оба изображения обладают несомненным сходством фор-

мы, что обеспечивается высоким пространственным разрешением микроскопа и прецизионным перемещением столика. Спектры поверхности пленки и кристалла приведены на рис. 5. Автоматический поиск по спектральной библиотеке показывает, что загрязнение на пленке является карбонатом кальция.

Рис. 5. Спектры КР полимерной пленки и загрязнения.

Исследование многослойных полимерных пленок

Одно из важнейших направлений исследования полимерных пленок – анализ многослойных систем с построением «карты» пробы по глубине при помощи конфокального микроскопа. Такой анализ позволяет не только определить химический состав каждого слоя, но и оценить его толщину с достаточно высокой точностью (порядка 1 мкм).

На рис. 6 показана спектральная «карта», полученная при исследовании химически модифицированной целлюлозной пленки на глубину до 20 мкм [5].

Рис. 6. Набор спектров, полученных на разной глубине для химически модифицированной целлюлозной пленки (лазер 633 нм, программа Atlas).

Очевидные изменения спектра на частоте 1605 см^{-1} позволяют построить профиль распределения по этой полосе (рис. 6). По этому профилю можно определить как общую толщину пленки (около 12 мкм), так и толщины модифицированного слоя на обеих ее поверхностях (около 1,8 мкм).

Рис. 7. Профиль пленки по полосе 1605 см^{-1} и вторая производная профиля.

Необходимо отметить, что метод конфокального анализа требует значительно меньших трудозатрат по сравнению с классической подготовкой пробы, заключающейся в фиксации многослойной композиции эпоксидной смолой и изготовлении микротомных срезов (такая пробоподготовка используется для анализа полимерных объектов на ИК микроскопе).

При исследовании многослойных полимерных композиций возможно определение не только толщины, но и состава каждого слоя. В таблице 1 приведено сравнение экспериментально полученных результатов с данными, заявленными производителем для шестислойной пленки [6].

Таблица 1. Сравнение экспериментально полученных результатов с данными, заявленными производителем для шестислойной пленки [6].

Слой	Экспериментальные данные		Заявлено производителем	
	Толщина, мкм	Состав	Толщина, мкм	Состав
1	40	Полиэтилен	40,9	Линейный полиэтилен низкой плотности
2	3	Сополимер этилен/винилацетат	2,03	Полиэтилен 1
3	7	Поливиниловый спирт	6,86	Этилвиниловый спирт с 48% этилена
4	20	Найлон	20,1	Найлон 6 с примесью нейлона 6,6
5	3	Полиэтилен	2,29	Сополимер этилена и альфа-олефина
6	5	Полиэфир	3,56	Полиэфир

Исследование включений

Технология конфокального исследования не требует, чтобы исследуемое включение имело строго очерченные границы. Например, можно исследовать гелевые включения в толще полиэтилена [5]. На рис. 8 показано изменение спектра полиэтилена по мере перефокусировки микроскопа на глубину до 45 мкм.

Изменение соотношения полос КР 2850 и 2885 см^{-1} позволяет определить наличие гелевого «пузыря» и его примерные размеры, несмотря на то, что спектры включения и самой пленки весьма схожи.

Рис. 8. Спектры КР, полученные на разной глубине полиэтиленовой пленки с гелевым включением.

Выводы

Современная спектроскопия комбинационного рассеяния – мощный метод неразрушающего исследования полимеров в любой форме: гранулы, порошки, многослойные пленки и готовые изделия. Высокое пространственное разрешение спектрометров, снабженных конфокальным микроскопом, делает возможным точное определение размеров включений в полимер и других дефектов, а также толщин слоев многослойных композиций без трудоемкой пробоподготовки. Быстрый поиск по библиотекам спектров облегчает идентификацию отдельных компонентов композиции.

Литература

1. Landsberg G., Mandelstam L. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzertreuung // Naturwissenschaften. 1928. B. 16. S. 557.
2. Raman C.V., Krishnan K.S. Ind. J. Phys. 1928. V. 2. P. 387
3. The Triplet Spectrograph – Spectrograph Design for the DXR Microscope and SmartRaman Spectrometers Francis Deck, Pat Henson // Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA Technical Note: 51554
4. The Use of Variable Dynamic Point Sampling to Analyze Non-Homogeneous Samples Using Raman Spectroscopy / Steve Lowry, Pat Henson // Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA Application Note: 51559
5. Forrest J. Weesner, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Confocal Raman Microscopy Applications in the Polymer Industry. Forrest J. Weesner, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Application Note 50832
6. Paulette Guillory, Tim Deschaines, Pat Henson, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Confocal Raman Microscopy Analysis of Multilayer Polymer Films. Application Note 51718