

Оптические свойства полидисперсных ансамблей микростеклосфер в инфракрасном диапазоне спектра

А. И. Ефимова^а, В. Б. Зайцев^б

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра общей физики и молекулярной электроники.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

E-mail: ^аefimova@vega.phys.msu.ru, ^бvzaitsev@phys.msu.ru

Статья поступила 10.03.2017, подписана в печать 17.05.2017.

Полупрозрачные композиты с микростеклосферами относятся к числу перспективных современных материалов. В частности, их использование является одним из способов повышения эффективности теплоизоляционных покрытий. В работе представлено экспериментальное исследование пропускания и рассеяния ИК-излучения (в диапазоне длин волн от 2 до 25 мкм) слоями порошка микросфер из натрийборосиликатного стекла. Изучены спектры, диаграммы направленности и степень поляризации рассеянного излучения.

Ключевые слова: рассеяние, полые сферические частицы, стеклосферы.

УДК: 538.958, 535.015. PACS: 81.40.Tv, 78.67.-n, 78.30.Nv.

Введение

Полупрозрачные композиты относятся к числу перспективных современных материалов. В частности, использование материалов, которые содержат частицы, рассеивающие инфракрасное излучение, — один из способов повышения эффективности теплозащитных свойств. При этом эффективность рассеяния повышается при использовании полых частиц. Покрытия из полых стеклянных микросфер и связующего широко применяются для дополнительной тепловой защиты зданий, а композиты из микросфер оксида алюминия используются в высокотемпературной изоляции космических кораблей. Стеклянные микросферы применяются и в качестве наполнителя в многослойных конструкционных материалах с низкой плотностью для авиастроения, судостроения и автомобильной промышленности. Интерес к материалам, содержащим стеклянные микросферы, связан также с их использованием в медицине.

В связи с этим описание оптических свойств дисперсных материалов из полых микросфер в видимой и инфракрасной областях спектра является одной из важных задач современной оптики и теории теплообмена.

Теоретическое исследование рассеяния на отдельных полых сферических частицах началось еще в работах второй половины XX в., например [1–3]. Так, в [3] анализировалось влияние полости внутри сферической частицы на параметры рассеяния при оптических постоянных, характерных для частиц аэрозолей. Было показано, что в случае больших частиц (рассеяние Ми) наличие полости приводит к увеличению относительной доли рассеяния вперед.

Теоретический анализ в границах рассеяния Ми [4] показал, что поглощение на полых и сплошных частицах не зависит от отношения толщины стенок к радиусу частиц до некоторой критической величины, которая определяется диэлектрическими

проницаемостями материала сферы и окружающей матрицы. Благодаря этому микронные и субмикронные полые сферы, а также многооболочечные сферические частицы рассматриваются, в частности, в качестве поглощающих и рассеивающих центров в солнечных элементах, где также становится выгодным увеличение рассеяния тонкостенными полыми частицами [4–6] по сравнению со сплошными.

В работах [7, 8] рассмотрена зависимость от параметра дифракции факторов эффективности поглощения и приведенного (редуцированного) рассеяния в диффузионном приближении уравнения переноса излучения. Показано, что в задаче рассеяния полую сферу можно представить в виде комбинации большого числа отдельных плоских пластин, и выведена формула для фактора эффективности приведенного рассеяния в таком приближении. Утверждается, что теоретические предсказания, исходящие из этой модели [9, 10], находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [10, 11].

Рассмотренные выше работы посвящены рассеянию излучения на одиночных частицах. Если расстояние между частицами гораздо больше, чем их размер и длина световой волны, взаимодействием между частицами можно пренебречь и коэффициенты поглощения и рассеяния композитной среды могут быть рассчитаны по классической теории Ми с использованием комплексных показателей преломления частиц и матрицы, например [12, 13]. Рост фактора заполнения (увеличение концентрации частиц), по мнению авторов [13], должен приводить к увеличению коэффициента поглощения, снижению коэффициента рассеяния и заметному росту температурного уровня в композитном материале. Однако композитные материалы обладают хорошими теплозащитными свойствами только при большой объемной концентрации микросфер, когда данное приближение становится некорректным.

В последние десятилетия интерес к рассеянию излучения полыми сферическими частицами возродился в связи с разработкой и применением новых теоретических моделей, объясняющих рассеяние на плотных массивах таких частиц [9, 13–17]. Модели основывались на предположении о преимущественном рассеянии излучения в зонах контакта соседних микросфер, приводящем к росту рассеяния. Кроме аппроксимации результатов расчетов по теории Ми, использовалась аппроксимация аналитического решения для рассеяния излучения хаотически ориентированными пластинками.

Отдельные работы были посвящены анализу полидисперсных порошков. В работе [15] были рассмотрены полидисперсные порошки из полых сфер диоксида кремния и выработан критерий перехода от описания рассеяния композитов с малой концентрацией частиц к описанию рассеяния при их большой концентрации, который исходит из учета многократного рассеяния. Полидисперсная теория рассеяния Ми использовалась авторами [16] для анализа характеристик водных суспензий полимерных полистироловых сфер, заполненных водой, в видимом диапазоне спектра. Данные по полидисперсности и толщине стенок сравнивались с результатами, полученными методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии, однако в работе не обсуждалась концентрационная зависимость результатов. В работе [17] было отмечено, что применение полидисперсных полых стеклянных микросфер в качестве наполнителей полимерных композитов, использующихся для формирования термоизоляционных и огнеупорных материалов, требует детального анализа наблюдающегося увеличения термостабильности и снижения теплопроводности композитов.

Таким образом, до сих пор актуальной задачей является экспериментальное и теоретическое исследование оптических свойств полидисперсных порошков, состоящих из микростеклосфер высокой объемной концентрации в ИК-диапазоне, которые находят широкое применение в разных отраслях техники и в медицине. Построение теоретических моделей, описывающих тепловые и оптические свойства таких сред, сталкивается с рядом трудностей [18].

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование пропускания и рассеяния излучения в среднем инфракрасном диапазоне спектра в слое порошка микросфер из натриевоборосиликатного стекла истинной плотностью $0.23\text{--}0.27\text{ г/см}^3$.

1. Экспериментальная часть

Исследованный материал был получен в несколько этапов. Сначала шихта нужного состава разогревалась в печи и плавилась при температуре $1270 \pm 10^\circ\text{C}$. Затем полученный расплав стекло-массы отливался в воду. При этом образовывался так называемый эрклез — полупродукт, состоящий из спеченных стеклосфер. При измельчении эрклеза

формировался порошок из микросфер с плотностью $0.23\text{--}0.27\text{ г/см}^3$. Образцы материала были предоставлены для исследования компанией ООО НПО «ТехПродЗдрав», применяющей соответствующие материалы при производстве продукции медицинского назначения: подушки анатомической с наполнителем из микросфер (рег. уд. № РЗН 2016/4313), матраца анатомического с наполнителем из микросфер (рег. уд. № РЗН 2016/4675), повязки на ногу антиварикозной Варифорт®.

Для оценки распределения микросфер в порошке по размерам применялся микроскоп Olympus BX41. Исследование оптических параметров порошков, состоящих из микросфер, проводилось на фурье-спектрометре Bruker IFS66S в среднем инфракрасном диапазоне электромагнитного излучения (диапазон длин волн от 2 до 25 мкм, волновых чисел — от 400 до 5000 см^{-1} , предел разрешения 4 см^{-1}). Спектрометр предоставляет возможность измерять не только спектры пропускания, но также (за счет различных приставок и набора из двух поляризаторов) и спектры отражения и рассеяния и поляризацию излучения. Для изучения спектров пропускания и рассеяния были созданы специальные кюветы и держатели. Кювета для изучения пропускания имела окна, прозрачные в нужном диапазоне длин волн, позволяла задать нужную толщину слоя порошка и закреплялась в вертикальном держателе. Кювета для изучения рассеяния позволяла поместить в нее нужной толщины слой порошка микростеклосфер и устанавливалась горизонтально во фрезерованный держатель, размещавшийся в приставке A513 с изменяемым углом отражения к фурье-спектрометру. Для получения удовлетворительного соотношения сигнал/шум проводилось усреднение от 30 до 500 повторных регистраций спектров в рамках одного измерения. Все измерения были проведены 3 раза, результаты совпали в пределах погрешности измерения, обусловленной шумом. Диаметр светового пучка на образце составлял 12 мм, что позволяло получать информацию об оптических свойствах образцов, заведомо усредненную по размерам микросфер.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 для примера представлено одно из полученных и проанализированных изображений ансамбля микростеклосфер. На фотографии отмечены диаметры наблюдавшихся стеклосфер минимального и максимального размера. По результатам микроскопии можно сделать вывод, что диаметры подавляющего большинства стеклосфер лежат в диапазоне от 10 до 100 мкм. Имеется лишь незначительное количество более мелких стеклосфер. Стеклосферы с диаметром, заметно превышающим 100 мкм, вообще не наблюдались.

Было проведено измерение спектральной зависимости пропускания слоев различной толщины

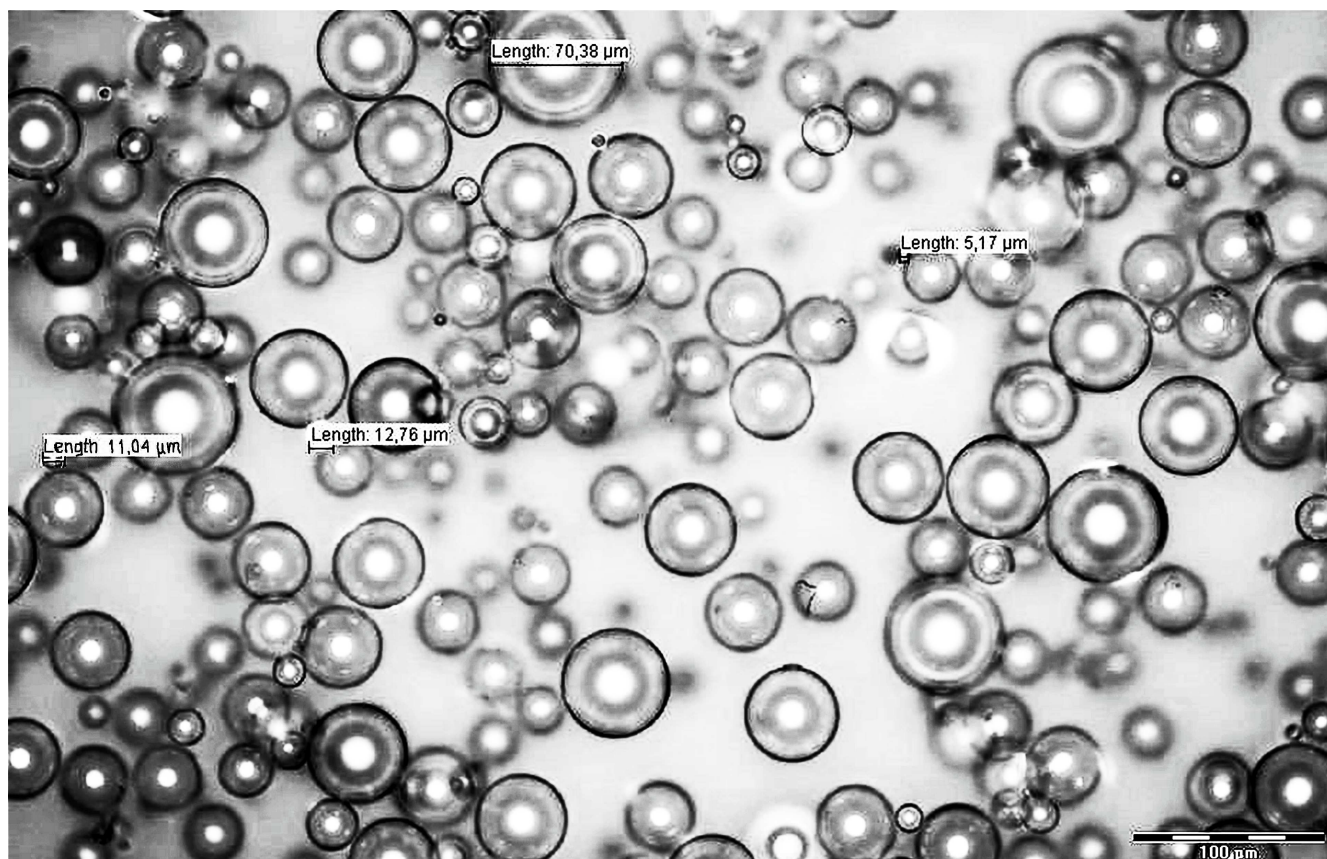


Рис. 1. Микроскопическое изображение массива микростеклосфер. Масштабная метка справа внизу — 100 мкм

из порошка микростеклосфер. Поток излучения, прошедшего через образец при толщине слоя порошка микросфер 5 мм и более, давал сигнал на уровне шума измерительной установки. Уменьшение толщины слоя порошка микросфер до 1 мм позволило зарегистрировать спектр пропускания с удовлетворительным соотношением сигнал/шум (рис. 2). В спектре присутствуют полосы поглощения, харак-

терные для натрийборосиликатного стекла — материала микросфер. При данной толщине слоя во всем исследованном диапазоне величина пропускания не превышает 0.8%. В то же время пластинка из натрийборосиликатного стекла толщиной 1 мм (исследованная для сравнения) имеет пропускание около 80% на волновых числах более 4000 см^{-1} , которое спадает практически до нуля на волновых числах

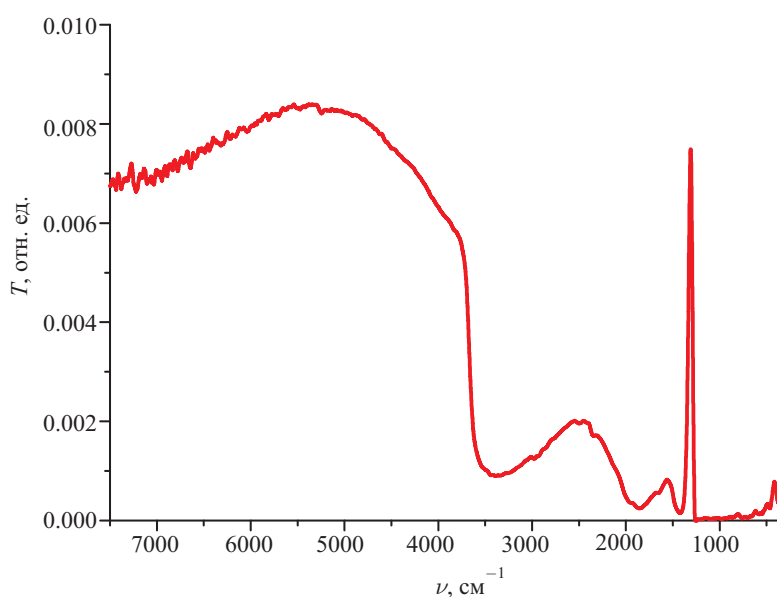


Рис. 2. Спектр пропускания T -слоя порошка микросфер толщиной 1 мм

менее 2000 см^{-1} . То есть на исследованных волновых числах выше 3000 см^{-1} поглощение излучения в стекле не очень велико. Таким образом, можно сделать вывод, что даже тонкие слои исследуемого материала полностью рассеивают падающее излучение, не пропуская его вглубь слоя микростеклофер. Полученные результаты позволили смоделировать систему, необходимую для регистрации спектров рассеяния. Слой порошка микростеклофер при этом не должен иметь толщину более нескольких миллиметров.

Далее были получены спектры диффузного отражения электромагнитного излучения от слоя микростеклофер в диапазоне длин волн от 2 до 25 мкм при различных углах падения и регистрации сигнала (в диапазоне от 15° до 75°). На рис. 3 для примера представлены спектры рассеяния под разными углами при угле падения 35° . Из рисунка видно, что основные линии поглощения, проявляющиеся в спектрах рассеяния, находятся в области до 4000 см^{-1} , а при более высоких значениях волнового числа рассеяние практически не зависит от него.

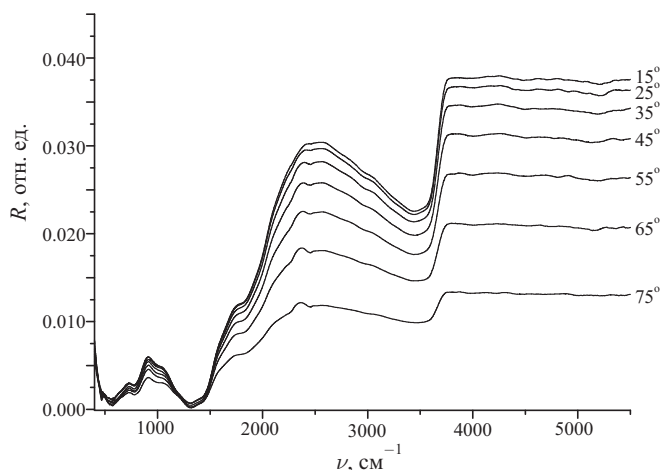


Рис. 3. Спектры ИК-излучения, рассеянного от слоя микростеклофер из натриевоборосиликатного стекла при угле падения 35° и разных углах регистрации (справа от каждой кривой подписан угол рассеяния). Точность установки угла $\pm 0.5^\circ$

Анализ спектров рассеянного от массива микрофер ИК-излучения и спектра пропускания стеклянной пластинки из того же материала показал, что, помимо полос поглощения самого стекла, в спектре рассеяния присутствует характерная широкая сложная полоса поглощения воды в районе $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Поглощение на волновом числе 3400 см^{-1} обычно приписывается абсорбируемой воде в объемной фазе (пленка воды на поверхности сфер и вода во включениях) [19], сигнал в области 3320 см^{-1} относится к поглощению молекул воды, возмущенных поверхностным полем кристалла [20, 21]. Под действием этого поля расстояния между зарядами молекулярных диполей воды несколько увеличены по сравнению со средним расстоянием в объемной фазе, что уменьшает жесткость связей

и частоту колебаний. Поглощение вблизи 3600 см^{-1} характерно для слабо нагруженных ОН-групп молекул воды и вицинальных ассоциированных гидроксильных групп [22, 23]. Полосу на 3660 см^{-1} полушириной около 90 см^{-1} относят к внутриглобульным гидроксильным группам, находящимся внутри нанометровых пор, а более широкую полосу вблизи 3550 см^{-1} (полушириной около 200 см^{-1}) — к поверхностным связанным Si–ОН-группам [24].

В порошках, содержащих микроферы, остаточная и абсорбированная из воздуха вода может содержаться в адсорбированном состоянии на поверхности или внутри полых стеклянных сфер. Вследствие того, что регистрация ИК-спектров производилась в атмосфере окружающего воздуха, без вакуумирования измерительной камеры, обе компоненты могли проявляться в экспериментальных спектрах. Само стекло не дает заметных полос поглощения в области $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

В результате анализа набора спектров рассеяния были получены диаграммы пространственного распределения ИК-излучения (на волновых числах 2500 и 4000 см^{-1}), рассеянного от слоя микростеклофер из натриевоборосиликатного стекла при разных углах падения. Кроме того, были получены угловые зависимости интегрального коэффициента рассеяния. На рис. 4 для примера приведены диаграммы направленности рассеянного излучения на 2500 см^{-1} . Анализ зависимостей показывает, что в исследованном диапазоне волновых чисел практически все излучение, падающее на массив микрофер под углами от нормального падения и вплоть до углов падения около 45° , рассеивается преимущественно изо-

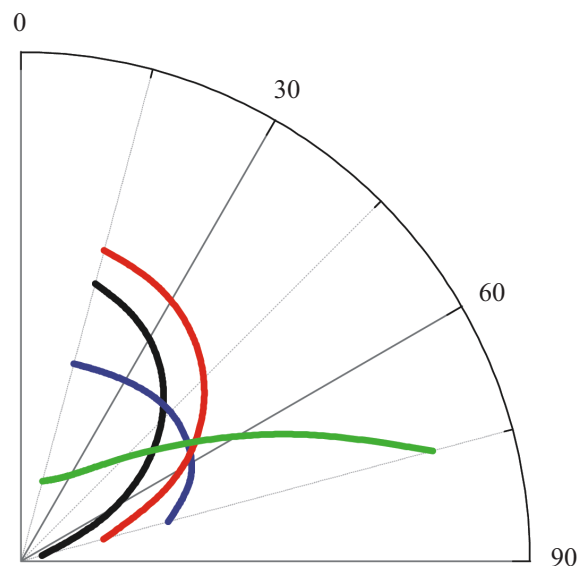


Рис. 4. Диаграммы направленности ИК-излучения на 2500 см^{-1} , рассеянного от слоя микростеклофер из натриевоборосиликатного стекла при углах падения 15° , 35° , 55° и 75° . Стрелками показано направление зеркального отражения. Точность установки угла $\pm 0.5^\circ$. Погрешность измерения интенсивности определяется шумами и укладывается в толщину линии

тропно в обратную полусферу. Такое поведение характерно для рассеивающей среды из многих частиц, в которой происходят множественные акты рассеяния излучения от разных рассеивателей. С дальнейшим увеличением угла падения в рассеянии растет доля излучения, идущего в область зеркального отражения. Это связано с тем, что при больших углах падения падает глубина проникновения излучения в материал и, следовательно, уменьшается число рассеивателей, участвующих в процессе.

Было обнаружено сходство диаграмм направленности ИК-излучения, рассеянного от слоя микростеклосфер на разных длинах волн, и интегрального коэффициента диффузного отражения ИК-излучения (полученного из анализа и интегрирования многих спектров). Это подтверждает равномерность изменения рассеяния в широком исследованном диапазоне волновых чисел при изменении углов. То есть угловое распределение рассеянного излучения не зависит от длины волны.

Далее была исследована степень поляризации ИК-излучения, рассеянного от слоя, микростеклосфер при разных углах падения. Для этого в широком диапазоне волновых чисел (от 7500 до 400 см^{-1}) исследовались спектры горизонтально и вертикально поляризованных компонент отраженного излучения. Степень поляризации вычислялась как

$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}},$$

где $I_{\max}$ и $I_{\min}$ — максимальное и минимальное значения интенсивности света, прошедшего через анализатор, при вращении анализатора. Спектральные зависимости степени поляризации представлены на рис. 5.

Из рисунка видно, что в диапазоне волновых чисел 3000–7500 см^{-1} чем меньше угол падения, тем в целом выше степень поляризации отраженного от массива микростеклосфер излучения. Однако почти во всем исследованном диапазоне степень поляризации отраженного света очень мала (не превышает значение 0.15). Наблюдаются две полосы аномально высокой степени поляризации в областях 500 и 1500 см^{-1} , совпадающих с полосами сильного поглощения излучения материалом микростеклосфер. Следует особо подчеркнуть, что, несмотря на аномально высокие значения степени поляризации отраженного света в этой области, реальное значение этого факта пренебрежимо мало в связи с тем, что суммарная интенсивность излучения рассеянного материалом в этом диапазоне волновых чисел в сотни раз меньше (за счет большого поглощения) интенсивности в других областях исследованного спектра.

Заключение

В работе исследовано пропускание и рассеяние ИК-излучения в диапазоне длин волн от 2 до 25 мкм порошком микросфер из натрийборосиликатного стекла. Изучены спектры, диаграммы направленности и степень поляризации рассеянного излучения. Обнаружено, что слой микросфер начиная с толщины 1 мм пропускает менее 1% излучения в исследованном диапазоне. При толщине слоя от 5 мм интенсивность прошедшего излучения ниже измеряемого порога. Такие показатели при сравнении их с коэффициентом пропускания ($\sim 80\%$) материала, из которого состоят стенки микростеклосфер, подтверждают высокие теплоизоляционные характеристики порошка микросфер. В исследовании продемонстрирована изотропность

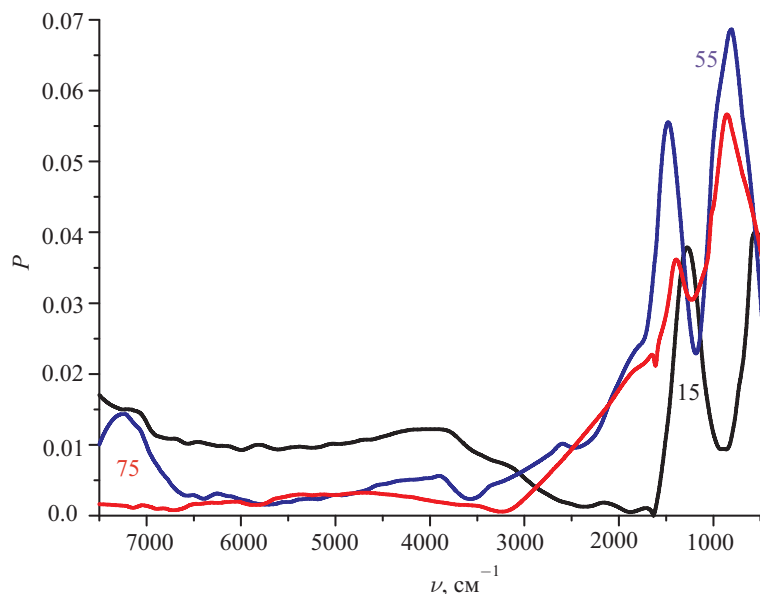


Рис. 5. Спектральные зависимости степени поляризации P отраженного ИК-излучения при разных углах падения (15, 55 и 75°). Точность установки угла $\pm 0.5^\circ$. Погрешность определения степени поляризации определяется шумами и составляет ± 0.02

рассеяния ИК-излучения от слоя исследованного порошка в обратную полусферу, а также отсутствие значительной поляризации рассеянного излучения.

Работа проведена при финансовой поддержке ООО НПО ТехПродЗдрав и РФФИ (грант 15-29-01185).

Список литературы

1. Aden A.L. // J. Appl. Phys. 1951. **22**, N 5. P. 601.
2. Шифрин К.С. // Изв. АН СССР. Сер. геофиз. 1952. № 2. С. 15.
3. Домбровский Л.А. // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1974. **10**, № 7. С. 720.
4. Lee J.-Y., Tsai M.-Ch., Chen P.-Ch. et al. // J. Physical Chem. 2015. **119**. P. 25754.
5. Sasanpour P., Mohammadpour R. // J. Opt. 2014. **16**. P. 055703.
6. Tian Zh., Zhou Y., Li Zh. et al. // J. Mater. Chem A. 2013. **1**. P. 3575.
7. Dombrovsky L.A., Randrianalisoa J., Baillis D. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2007. **50**, N 7–8. P. 1516.
8. Домбровский Л.А. // Теплофизика высоких температур. 2002. **40**, № 2. С. 270. (Dombrovsky L.A. // High Temp. 2002. **40**, N 2. P. 242.)
9. Домбровский Л.А. // Теплофизика высоких температур. 2004. **42**, № 5. С. 772. (Dombrovsky L.A. // High Temp. 2004. **42**, N 5. P. 776.)
10. Дождиков В.С., Петров В.А., Степанов С.В. // Теплоэнергетика. 2007. № 9, С. 65. (Dozhdikov V.S., Petrov V.A., Stepanov S.V. // Therm. Eng. 2007. **54**, N 9. P. 743.)
11. Моисеев С.С., Петров В.А., Степанов С.В. // Теплофизика высоких температур. **42**, № 1. С. 137. (Moiseev S.S., Petrov V.A., Stepanov S.V. // High Temp. 2004. **42**, N 1. P. 127.)
12. Дейерменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. М.: Мир, 1971.
13. Бурка А.Л., Емельянов А.А. // Пром. теплотехника. 2011. **33**, № 1. С. 24.
14. Герман М.Л., Гринчук П.С. // Инж.-физ. журнал. 2002. **75**, № 6. С. 43.
15. Reisch M., Schmelzeisen M., Butt H.-J., Thomas E.L. // Nano Lett. 2011. **11**. P. 1389.
16. Strawbridge K.B., Hallett F.R. // Can. J. Phys. 1992. **70**. P. 401.
17. Zhang Ch., Zhang Ch., Huang R. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. **134**. P. 44778.
18. Sacadura J.-F. // Heat Transfer Engineering. 2011. **32**, N 9. P. 754.
19. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
20. Мецик М.С., Шишелова Т.И., Тимошенко Г.Т. // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных структурах. М.: Наука, 1972. С. 196.
21. Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В. Дерягина, Н.В. Чураева, Ф.Д. Овчаренко и др. М.: Химия, 1989.
22. Shylesh S., Singh A.P. // J. Catal. 2006. **244**, N 1. P. 52.
23. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999.
24. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Киселев С.А. // Коллоид. журн. 1979. **XLI**, № 2. С. 227.

The optical properties of polydisperse glass microsphere ensembles in the infrared spectral region

A. I. Efimova^a, V. B. Zaitsev^b

Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^aefimova@vega.phys.msu.ru, ^bvzaitsev@phys.msu.ru.

Semitransparent composites with glass microspheres are promising modern materials. In particular, they contribute to the increase of the efficiency of heat-insulating coatings. An experimental study of the transmission and scattering of infrared radiation (at wavelengths from 2 to 25 μm) by a sodium borosilicate glass microsphere powder is presented. The spectra, angular-scattering patterns, and the degree of polarization of scattered radiation were studied.

Keywords: scattering, hollow spherical particles, glass microspheres.

PACS: 81.40.Tv, 78.67.-n, 78.30.Hv.

Received 10 March 2017.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **72**, No. 2. Pp. 205–210.

Сведения об авторах

1. Ефимова Александра Ивановна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-15-66, e-mail: efimova@vega.phys.msu.ru.
2. Зайцев Владимир Борисович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-30-27, e-mail: vzaitsev@phys.msu.ru.