

УДК 678.046.9:621.3.035.221.642:539.21

Рентгенографічні дослідження матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла

М. І. Шут, Г. В. Рокицька, М. О. Рокицький, В. В. Левандовський, О. І. Оранська*

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова

* Інститут хімії поверхні імені А.А. Чуйко НАН України

АНОТАЦІЯ. Проведено дослідження залежності рентгенівського ступеня кристалічності та співвідношення об'ємних часток кристалографічних α - та β -модифікацій пентапласту, середнього розміру кристалітів компонентів матрично-дисперсної системи (МДС) пентапласт-йодид срібла від об'ємного вмісту наповнювача. Встановлено закономірності взаємовпливу компонентів системи на їх структурування у складі композиту.

АВСТРАКТ. Experimental researches of volume content dependence of X-ray crystallinity degree, volume part relation of α - and β -crystallographic modifications of penton and average dimensions of matrix-disperse system (MDS) penton-silver iodide components crystallites has been carried out. Regularity of systems components interaction on their structure formation in composite has been determined.

Відомо, що експлуатаційні характеристики полімерів, які здатні до кристалізації визначаються, в значній мірі, вмістом кристалічної фази та її морфологією.

Одним із прямих методів дослідження структури полімерів є метод ширококутового рентгенівського розсіювання (ШКРР). Методами рентгеноструктурного аналізу можна визначити параметри кристалічної ґратки полімеру, рентгенівський ступінь кристалічності (K) та вміст різних кристалографічних модифікацій, оцінити розміри кристалітів, проаналізувати зміни вищезгаданих параметрів при модифікуванні полімерів наповнювачами тощо.

В залежності від особливостей структури досліджуваних методом ШКРР зразків, а саме регулярності чи не регулярності структури, присутності в досліджуваних зразках областей із структурою різного ступеня впорядкованості та дисперсних наповнювачів, розсіювання рентгенівських променів набуває різного характеру. У випадку регулярної структури рентгенівське розсіювання відбувається когерентно, без

зміни довжини хвилі і супроводжується виникненням на дифрактограмі зразка чітких рефлексів, відповідних міжплощинним відстаням кристалічної ґратки. При дослідженнях зразків з нерегулярною структурою розсіювання відбувається зі зміною довжини хвилі, що супроводжується виникненням на рентгенограмі аморфного гало. У випадку наповнених полімерів має місце додаткове некогерентне розсіювання, обумовлене присутністю частинок наповнювача.

Наповнення полімерів, а також умови формування композиційних матеріалів впливають на процеси кристалізації і обумовлюють ступінь кристалічності, форму і розміри кристалітів. Рентгеноструктурні дослідження дозволяють визначити вищезгадані характеристики кристалічної фази і дають можливість отримання важливої інформації щодо особливостей структурних змін полімерної матриці під впливом дисперсних наповнювачів.

Метою дослідження було встановлення закономірностей взаємовпливу компонентів матрично-дисперсної системи пентапласт-йодид срібла на їх структурування у складі композиту.

В якості полімерної матриці було обрано високомолекулярний полієфір-пентапласт (3,3-біс(хлорметил)оксациклобутан). Для виготовлення зразків було використано порошкоподібний пентапласт промислового виробництва марки БП. Вихідний порошок диспергували механічним способом із наступним фракціонуванням з використанням лабораторних сит марки УКС-СЛ-200 з діаметром комірок 50 та 40 мкм. Перед пресуванням порошок пентапласту було витримано протягом 24 год при температурі 323 К для видалення легких низькомолекулярних домішок.

Дисперсний наповнювач – йодид срібла (AgI) синтезували з особливо чистих йодиду калію KI та $AgNO_3$. Розчин KI вливали при постійному перемішуванні у розчин $AgNO_3$. Змішування розчинів та промивання осаду AgI проводили у темряві. Залишок переносили на фільтрувальний папір та висушували при 383 К. Розмір частинок контролювали за допомогою оптичного мікроскопа ПМТ-3. Дисперсний AgI переважно характеризувався розмірами частинок $2 \div 8$ мкм із формою, подібною до прямокутного паралелепіпеда із співвідношенням сторін $1 : 1 : 3$ та $1 : 1 : 2$. Оскільки йодид срібла проявляв певну здатність до агрегації з утворенням близьких за формою до сферичних об'єднань (діаметр $40 \div 60$ мкм), безпосередньо перед виготовленням зразків його додатково механічно диспергували. Контроль чистоти вихідного AgI здійснювали методом рентгенофазового аналізу.

З метою вибору найкращого режиму формування зразки, після попереднього механічного змішування, готували у наступному ($p - T - t$) режимі: нагрівання зі швидкістю 3,5 К/хв, витримка при 483 К протягом 15 хв. під тиском 20 МПа, охолодження з розплаву з швидкістю 0,5 К/хв, що відповідає оптимальним технологічним умовам переробки композиту з урахуванням властивостей як наповнювача, так і полімерної матриці. З отриманих блоків готувались циліндричні зразки для дослідження діаметром 20 мм і висотою $0,7 \div 0,75$ мм.

Дифрактограми досліджуваних зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні uK_{α} ($\lambda = 0,1542$ нм) лінії анода з нікелевим фільтром у відбитих променях і геометрії зйомки по Брегу-Брентано, що обумовлено високою послаблюючою здатністю первинного рентгенівського променя пентапласту. Експериментально отримані рентгенівські рефлексії описували стандартним набором характеристик, а саме кутом розсіювання (2θ), міжплощинними відстанями (d), відносними інтенсивностями розсіювання кристалічними ($I_{кр}$) та аморфними (I_a) ділянками, розмірами кристалітів (D).

Середні розміри кристалітів наповнювача і полімера визначали по зростанню ширини найбільш інтенсивної лінії $AgI(002)$ і відокремленої лінії β (моноклінної) модифікації пентапласта згідно формули Шерера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

де $k = 0,9$ – коефіцієнт, що залежить від форми кристалу; λ – довжина хвилі; β – розширення лінії у радіанах; θ – брегівський кут у радіанах.

Розширення спектральної лінії β обраховували за формулою

$$\beta = \sqrt{B^2 + b^2} \quad (2)$$

де B – виміряна напівширина лінії досліджуваної речовини; b – напівширина еталонної лінії.

При визначенні ступеня кристалічності полімерів зазвичай використовуються методи, які передбачають, що інтегральна інтенсивність кристалічних рефлексій прямо пропорційна масовій частці кристалічних областей, а інтегральна інтенсивність аморфного гало – масовій частці аморфних областей, тому криву розподілу інтенсивності рентгенівських променів розділяють на окремі криві, однією з яких є сумарний профіль розсіювання, другою – лінія, що з'єднує мінімуми між кристалічними максимумами (точки апроксимації).

Вищезгадані методи дозволяють отримати достатньо точні значення ступеня кристалічності чистих полімерів, але при дослідженні наповнених систем постає необхідність врахування некогерентного розсіювання рентгенівських променів частинками наповнювача.

В даній роботі використовували методику [1], що враховує внесок розсіювання частинками наповнювача у загальний профіль лінії у припущенні, що сусідні рефлексії не взаємодіють один з одним. Форму аморфного гало відновлювали по дифрактограмі ненаповненого пентапласту з точками апроксимації: $13^{\circ} 20'$, $15^{\circ} 40'$, $17^{\circ} 20'$, $20^{\circ} 35'$, $22^{\circ} 48'$, $25^{\circ} 3'$, $30^{\circ} 55'$, $32^{\circ} 33'$; лінію фону апроксимували прямою між точками профілю $13^{\circ} 20'$ та $32^{\circ} 33'$. Рентгенівський ступінь кристалічності визначали за формулою

$$K = \frac{S}{S + S} \quad (3)$$

де $S_{кр}$ – площа під кристалічним рефлексом; $(S_{кр} + S)$ – площа під кривою когерентного розсіяння у межах від $13^\circ 20'$ до $32^\circ 33'$, тобто площа під профілем при відніманні фону та некогерентного розсіювання на частинках наповнювача.

Співвідношення α - і β - модифікацій пентапласту у вихідному полімері і у композиті з AgI розраховували із співвідношення інтенсивностей рефлексів при $2\theta = 21^\circ 31'$ і $2\theta = 14^\circ 35'$ відповідно [2, 3].

Експериментальні результати наведені на малюнку та у таблиці. Розглянемо ширококутові дифрактограми вихідних компонентів досліджуваних композитів та композити, що містять 20 та 27% наповнювача (рис. 1 (а-г)).

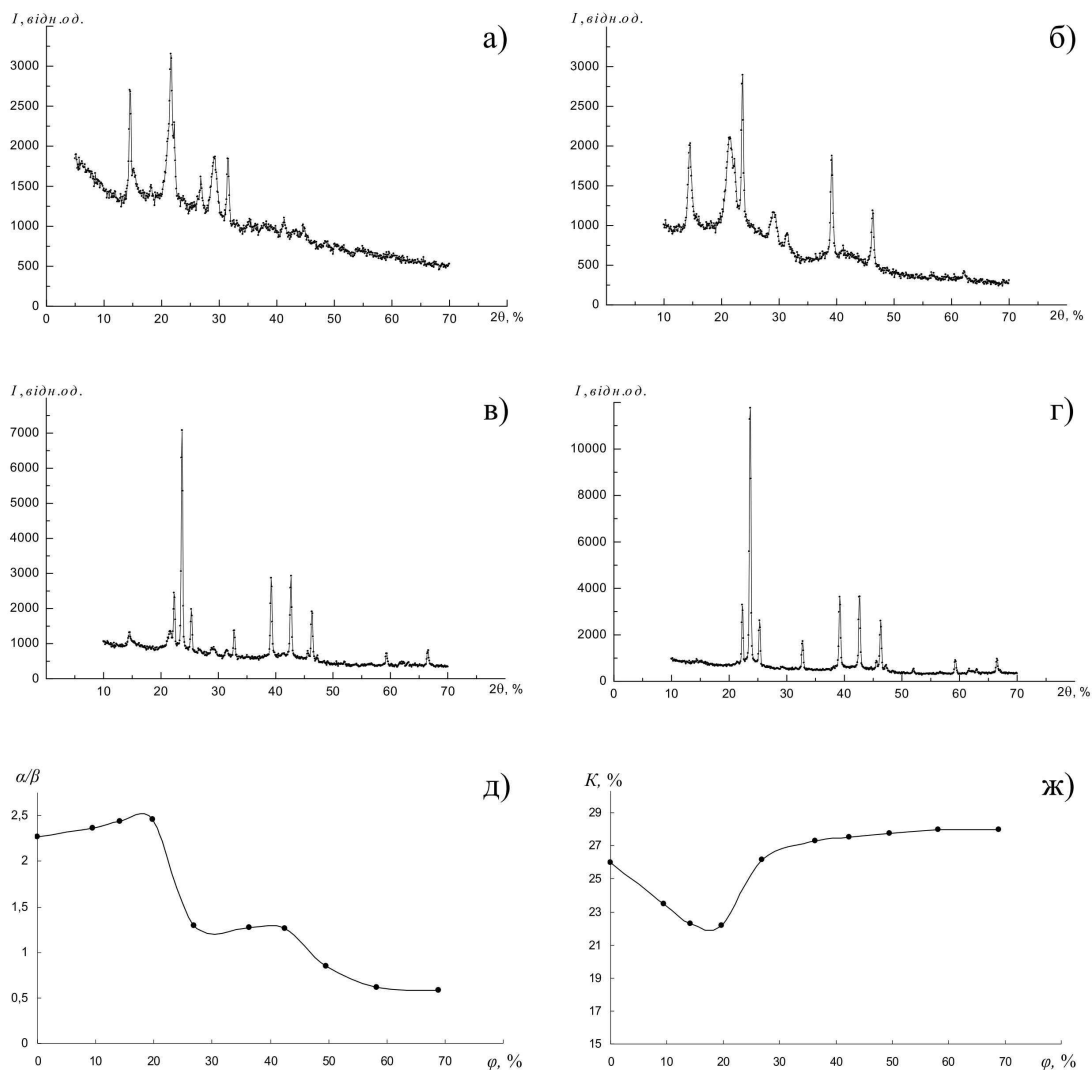


Рис. 1. Дифрактограми ПКМ системи пентапласт – AgI : а) чистий пентапласт; б) $\varphi = 20\%$; в) $\varphi = 27\%$; г) чистий AgI ; концентраційні залежності: д) відношення α - та β - кристаліграфічних модифікацій пентапласту; ж) ступеня кристалічності пентапласту.

У досліджуваному інтервалі кутів на дифракційній кривій пентапласту спостерігається ряд максимумів, характерних для аморфного гало ($2\theta \approx 7^\circ$) [4], α -модифікації

($2\theta = 14^\circ 27'$, $21^\circ 31'$, $28^\circ 54'$, $31^\circ 24'$) та β -модифікації ($2\theta = 14^\circ 35'$, $15^\circ 15'$, $15^\circ 33'$, $20^\circ 33'$, $25^\circ 06'$) [2]. Крива розсіювання йодиду срібла є типовою для цього матеріалу і характеризується наявністю ряду максимумів, найбільш інтенсивним з яких є максимум при $2\theta = 23^\circ 42'$ (рефлекс (002)).

На кривих ширококутового розсіювання композицій, що містять 20 та 27% йодиду срібла, чітко прослідковуються усі кристалічні максимуми, характерні для вихідних компонентів. Це свідчить про те, що при наповненні пентапласту дисперсним *AgI* кристалічна структура обох компонентів, в основному, залишається незмінною. Разом з тим, помітною є тенденція до перерозподілу об'ємних часток α - та β - кристалографічних модифікацій пентапласту та середнього розміру кристалітів як полімеру так і наповнювача (рис. 1(д,ж)), таблиця).

φ , %	Ступінь кристалічності пентапласту K , %	Середній розмір кристалітів D , нм		Співвідношення модифікацій пентапласту α/β
		пентапласт (β)	<i>AgI</i>	
0	26	28	—	2,27
9	17,5	25	33	2,36
14	15	22	34	2,43
20	22	20	35	2,46
27	26	20	36	1,29
36	25,5	20	36	1,27
42	26	21	35	1,26
50	26,5	23	35	0,85
58	28	25	35	0,61
69	28	26	35	0,59
100	—	—	33	—

Концентраційні залежності відношення α - та β - модифікацій пентапласту та ступеня кристалічності пентапласту отримані з кривих залежностей інтенсивності ширококутового розсіювання після віднімання фону аморфного гало та некогерентного розсіювання на частинках наповнювача.

Аналіз дифрактограм полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) матрично-дисперсної системи пентапласт – *AgI* показує, що чистий пентапласт має ступінь кристалічності – 26% та характеризується переважно кристалітами α -модифікації, що для даного режиму формування добре узгоджується з літературними даними [4, 5] і має орторомбічну структуру з наступними параметрами кристалічної ґратки: $a = 0,861$ нм, $b = 1,785$ нм, $c = 0,482$ нм, чотири мономерні ланки [2].

Додавання 20% *AgI* до пентапласту призводило до зростання відношення об'ємної частки кристалографічної α -модифікації до об'ємної частки кристалографічної β -модифікації на 7,72% у порівнянні з чистим пентапластом, що супроводжувалося

зменшенням розміру кристалітів β -модифікації і пониженням ступеня кристалічності композиту на 4% (рис. 1 (д,ж)).

При збільшенні концентрації наповнювача до 69% спостерігалася аномальна залежність ступеня кристалічності від φ , що свідчить про складний характер впливу AgI на процеси кристалізації полімерної матриці.

Область концентрацій від 20% до 69% можна умовно розділити на дві: першу – від 20% до 42% і другу – від 42% до 69%.

У першій, виступаючи в ролі зародків структуроутворення, частинки AgI одночасно обмежують рухливість макроланок поблизу своєї поверхні, що можна порівняти із зростанням в'язкості середовища. В таких умовах реалізація кристалітів α -модифікації значно утруднюється, що супроводжується формуванням β -модифікації ($a = 0,685$ нм, $b = 1,142$ нм, $c = 0,475$ нм, $\beta = 109^\circ 48'$, 2 мономерні ланки), зменшенням співвідношення α/β на 48% і поступовим зростанням розмірів кристалітів β -форми та ступеня кристалічності. При збільшенні частки наповнювача вище 42% настає «насичення» матриці наповнювачем, що корелює з порогом перколяції визначеним із електрофізичних досліджень [6], і проявляється в пригнічуючій дії надлишкової активності частинок AgI на процес кристалізації пентапласту. Це супроводжується пониженням інтенсивності зростання ступеня кристалічності матриці і подальшим зменшенням відношення α - та β -модифікацій при рості середніх розмірів кристалітів β -форми.

Розглянуті результати експериментальних досліджень свідчать про те, що наповнення пентапласту дисперсним йодидом срібла супроводжується змінами структури полімерної матриці на тонкому та надмолекулярному рівнях. Структурна модифікація на тонкому рівні проявляється у пониженні ступеня кристалічності полімеру в області низьких концентрацій з відновленням співвідношення аморфної та кристалічної фаз при збільшенні вмісту наповнювача до 42%.

Нетривіальний характер структурних перебудов на надмолекулярному рівні спостерігається у всій концентраційній області наповнення. Спостережуване вдосконалення періодичності макроратки пентапласту, ймовірно, є наслідком реалізації за присутності йодиду срібла сприятливих умов для періодичного пакування кристалічних та аморфних областей.

Структурні перебудови, що відбуваються при введенні у пентапласт дисперсного йодиду срібла, очевидно є однією з причин спостережуваних [7] змін фізико-механічних характеристик композицій, що проявляються у синхронних змінах швидкості, коефіцієнта поглинання та стрибка поглинання ультразвуку в області частот $5 \leq \nu \leq 10$ МГц. Крім того сталий і вищий за величиною ступень кристалічності полімерної матриці сукупно з високими значеннями питомої теплоти фазового перетворення [7] при вмісті AgI від 50%, підтверджують факт існування пристінного до поверхні наповнювача шару полімеру з особливою структурою та значно вищими від полімеру в об'ємі значеннями коефіцієнту теплопровідності [8].

ЛІТЕРАТУРА

- [1] *Гойлман А.Ш., Шут Н.И., Дущенко В.П.* Рентгенографические исследования влияния наполнителей на кристаллическую структуру полиформальдегида // *Высокомолекулярные соединения*. — 1971. — 13, № 8. — С. 1844-1850.
- [2] *Миронович Л.Л., Юркевич О.Р.* Влияние типа молекулярной упаковки на свойства полимеров // *Докл. АН БССР*. — 1976. — 20, №6. — С. 520-522.
- [3] *Бугоркова Н.А., Чегодаев Д.Д., Черешкевич Л.В.* Условия кристаллизации пентапласта и механические свойства покрытий // *Пластические массы*. — 1968, — 10. — С. 45-48.
- [4] *Мулин Ю.А., Ярцев И.К.* Пентапласт — Л.: Химия, 1975. — 120 с.
- [5] *Черенков А.В.* Теплофизические и механические свойства пентапласта — Луганск - Киев: ЛГ-ПИ, 1996. — 183 с.
- [6] *Рокицький М.О., Шут М.І., Левандовський В.В., Мазуренко Р.В.* Електрофізичні властивості матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла // *Фізика аеродисперсних систем*. — 2008, Вып. 45. — С. 103-109.
- [7] *Рокицький М.О.* Теплофізичні та електрофізичні властивості матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла: автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.14 “Теплофізика та молекулярна фізика”. — Одеса, 2009. — 20 с.
- [8] *Рокицький М.О., Шут М.І.* Теплопровідність матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла // *Фізика аеродисперсних систем*. — 2007, Вып. 44. — С. 37-46.