

**ОРИГИНАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ
СТРОЕНИЯ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ
НА ПРИМЕРЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

**В.М. Поликарпов, Ю.М. Головин, А.А. Егоров,
А.О. Дмитриев**

*ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический
университет»*

Рецензент О.С. Дмитриев по представлению С.И. Дворецкого

Ключевые слова и фразы: компьютерное моделирование; некристаллическая фаза; политетрафторэтилен; рентгеноструктурный анализ; структура.

Аннотация: Методами РСА и дополнительными расчетными методами исследованы некристаллические фазовые составляющие мелкодисперсного политетрафторэтилена. С помощью нового способа идентификации некристаллических микро- и наноструктур в полимерах, учитывающих принципы рассеяния рентгеновских лучей согласно Дебаю, а также современные положения макромолекулярного моделирования, идентифицировано строение мелкодисперсного политетрафторэтилена. Обнаружено наличие в полимере двух независимых некристаллических фаз, одна из которых образована макромолекулами исследуемого соединения, а вторая – неупорядоченными слоями гексагонов, связанных между собой. Правильность полученных структурных параметров для политетрафторэтилена проверялась путем построения полной расчетной дифрактограммы.

С точки зрения фундаментальной науки проблема строения некристаллических тел является одной из основных в физике твердого тела и вообще в современной науке. В настоящее время в связи с возрастающим практическим и научным интересом к материалам, не имеющим строгой структурной организации, исследования в данной области приобретают особую остроту и актуальность.

Поликарпов В.М. – доктор химических наук, профессор кафедры физики ТГТУ; Головин Ю.М. – кандидат химических наук, доцент кафедры физики ТГТУ; Егоров А.А. – кандидат педагогических наук, ассистент кафедры физики ТГТУ; Дмитриев А.О. – кандидат технических наук, программист 3 категории кафедры физики ТГТУ.

Как известно, основным и прямым методом изучения структуры любого соединения является метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Но, если для идентификации кристаллических структур этот метод давно и успешно применяется, то аналогичный анализ некристаллических тел, а также некристаллических фазовых составляющих твердых тел вызывает большие затруднения и не всегда успешен.

Данная работа посвящена проблеме анализа и идентификации некристаллических составляющих мелкодисперсного политетрафторэтилена, имеющих особую промышленную ценность.

Методика проведения эксперимента

Измерения проводились на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 (на отражение и прохождение). Использовалось излучение $\text{Cu } K_\alpha$ (никелевый фильтр). Инфракрасные исследования проводились при помощи ИК-спектрометра "Specord 75". Полученные дифрактограммы обрабатывались при помощи программы Microcal Origin 6.0.

Образцы мелкодисперсного политетрафторэтилена (МПТФЭ) были представлены, в зависимости от технологии изготовления, в виде порошка, пленок, волокон и пластин толщиной 1...1,5 мм [1].

Анализ некристаллических фазовых составляющих МПТФЭ проводился с использованием как традиционной методики расчета функции радиального распределения (ФРР) [2], так и с помощью впервые созданного метода расчета некристаллических фазовых компонентов для полимеров (МРНФК), учитывающего принципы рассеяния рентгеновских лучей согласно Дебаю, а также современные положения макромолекулярного моделирования. В основу данного метода входит известная формула Дебая для внутримолекулярного рассеяния рентгеновских лучей

$$I = \sum_i \sum_k f_i f_k \frac{\sin sr_{ik}}{sr_{ik}},$$

где $s = 4\pi \sin(\Theta)/\lambda$; I – интенсивность рассеяния излучения рентгеновских лучей; f_i, f_k – атомная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей; Θ – дифракционный угол; λ – длина волны рентгеновского излучения; r_{ik} – расстояния между соответствующими атомами.

Межмолекулярная составляющая рассчитывалась по формуле

$$I = F_a^2(s) \frac{\sin s \bar{R}}{s \bar{R}},$$

где $F_a^2(s) = \sum_i \sum_k f_i f_k \frac{\sin s R_{0i}}{s R_{0i}} \frac{\sin s R_{0k}}{s R_{0k}}$; R_{0n} – расстояние от центрального атома молекулы, принятого за центр отчета, до атома с индексом n ; Θ – угол отражения; \bar{R} – среднее межмолекулярное расстояние.

Расстояние \bar{R} соответствует межмолекулярному расстоянию, полученному методом радиального распределения, с учетом поправки на симметрию молекулы.

Расчетные задачи решались при помощи современной компьютерной техники, при этом во всех расчетах использовались специально созданные программы.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Было проведено рентгенографическое исследование оригинальных образцов с различной предысторией на основе МПТФЭ. Аморфная составляющая данного полимера представлена тремя диффузными максимумами, расположенными соответственно в области углов 2Θ : $12\dots 20^\circ$, $30\dots 50^\circ$ и $75\dots 95^\circ$ и не отвечающих кристаллической фазе данного соединения.

Природа возникновения некристаллических максимумов была проанализирована с помощью МРНФК, ранее успешно примененного к структурному анализу фуллерена C_{60} [3, 4]. При этом конформация макромолекул некристаллической фазы бралась близкой к спирали 15/7.

Расчеты показали, что малоинтенсивное диффузное рассеяние в районе дифракционных углов $75\dots 95^\circ$ соответствует межатомному рассеянию, то есть рассеянию от ближайших расстояний между атомами макромолекул МПТФЭ, не входящих в кристаллическую фазовую компоненту. Расчетные и экспериментальные данные приведены на рис. 1. При расчетах учитывались только ближайшие расстояния С–С, С–F, F–F.

Впоследствии была проанализирована природа появления широкого гало в области $2\Theta = 30\dots 50^\circ$. В данном случае учитывалась полностью вся полимерная макромолекулярная спираль. Расчеты показали, что данное диффузное рассеяние соответствует внутримолекулярному рассеянию от неупорядоченных макромолекулярных цепей с конформацией близкой к конформации для кристалла, но не входящих в кристаллическую фазовую составляющую (рис. 2). При этом погрешность расчетных и экспериментальных данных в обоих случаях не превышала $\Theta = 1,5^\circ$. Обращает на

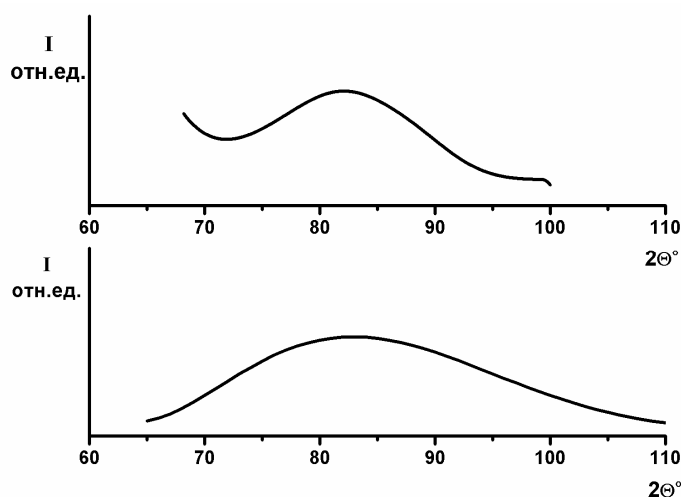


Рис. 1 Экспериментальное (вверху) и расчетное (внизу) диффузные рассеяния, вызванные кратчайшими межатомными расстояниями С–С и С–F

себя внимание рефлекс при $2\Theta = 72...75^\circ$ на экспериментальной дифрактограмме. Данный рефлекс присутствует также и на экспериментальной рентгенограмме и соответствует рассеянию от макромолекул МПТФЭ со спиральной конформацией 15/7.

Форма аморфного гало при $2\Theta \sim 40^\circ$ позволила предположить, что в образцах МПТФЭ присутствует две независимые фазовые некристаллические составляющие, первая из которых состоит из макромолекул МПТФЭ, а вторая из неупорядоченных слоев гексагонов. Данное предположение было подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Для проверки данного предположения был использован МРНФК, а также рассчитана ФРР, которая позволила оценить межслоевое расстояние (0,25 нм). Аморфное гало ПТФЭ в области $2\Theta \sim 40^\circ$ является асимметричным, что свидетельствует о суперпозиции межмолекулярной и внутримолекулярной рассеивающих компонентов данной фазы МПТФЭ. Анализ экспериментальных результатов и сопоставление с проведенными расчетами показал, что исследуемая аморфная компонента в области $2\Theta \sim 40^\circ$ может иметь структуру неупорядоченных слоев гексагонов, беспорядочно связанных между собой со средним межслоевым расстоянием около 0,25 нм (рис. 3). Фактор расходимости экспериментальных и расчетных данных не превысил 4 %.

Данные, полученные из расчета ФРР, позволили также получить расстояние 0,59 нм, служащее межмолекулярным расстоянием для макромолекул данного соединения и отвечающее диффузному рассеянию в области $2\Theta \sim 18^\circ$, вызванному межмолекулярным рассеянием для макромолекул, имеющих конформационные нарушения. Расстояние 0,59 нм очень близко к расстоянию 0,5685 нм для кристаллической фазовой составляющей МПТФЭ.

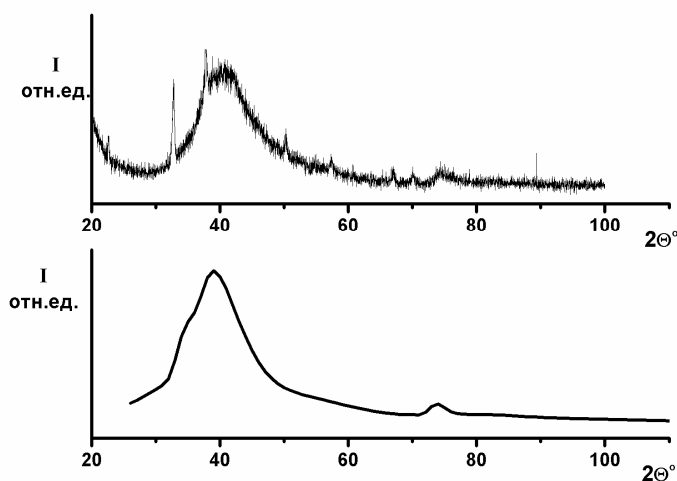


Рис. 2 Экспериментальная (вверху) и расчетная (внизу) кривые для внутримолекулярного рассеяния макромолекул МПТФЭ, не входящих в кристаллическую фазу

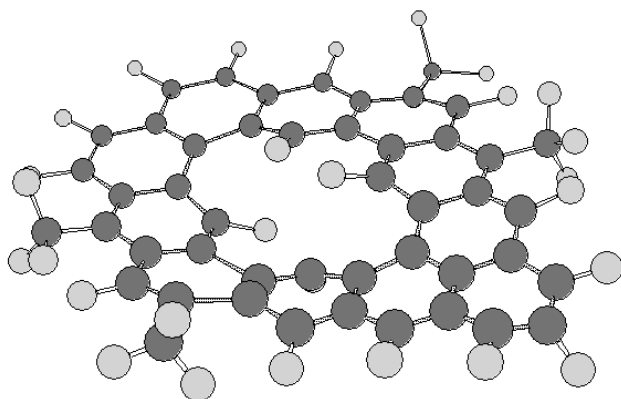


Рис. 3 Модель строения одного слоя второй некристаллической фазы МПТФЭ

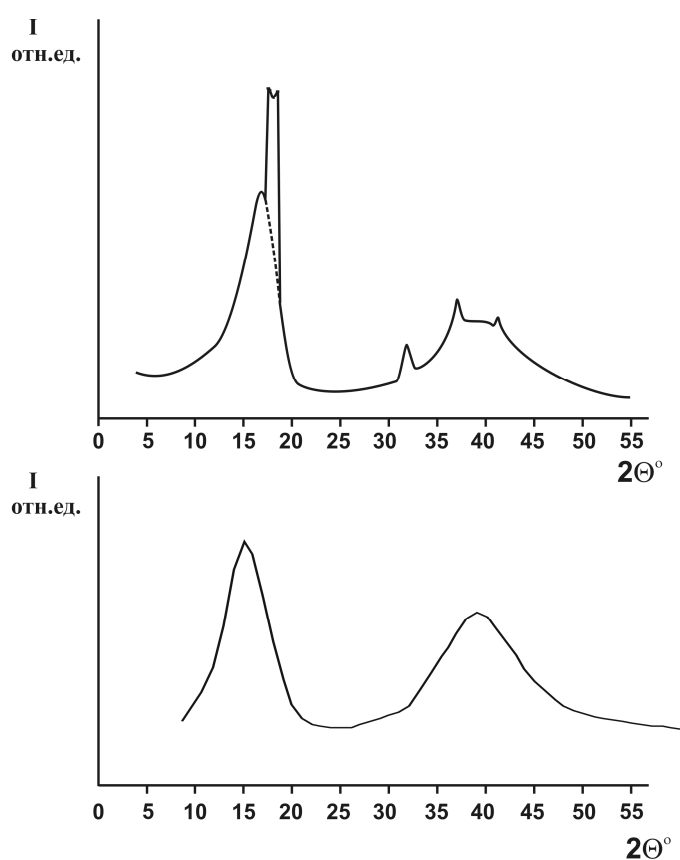


Рис. 4 Полная дифракционная картина некристаллической составляющей МПТФЭ (внизу) в сравнении с экспериментом (вверху)

Учитывая вклад всех видов рассеяний в общую кривую интенсивности, была получена с помощью МРНФК расчетная дифрактограмма, отвечающая всей некристаллической составляющей МПТФЭ. На рис. 4 показаны результаты данных расчетов. Как видно из данных графиков расчетные данные хорошо коррелируют с экспериментальными. Фактор расхо-

димости экспериментальных и расчетных данных также не превысил 4 %, что подтверждает наши выводы о том, что образование некристаллической фазы в основном вызвано неупорядоченными спиральными макромолекулами, имеющими значительные конформационные нарушения.

Выводы

На основании полученных результатов для исследованных соединений можно сделать следующие обобщения. МРНФК является высокоэффективным методом идентификации некристаллических фазовых составляющих полимерных систем.

Экспериментальная дифрактограмма МПТФЭ содержит три диффузных максимума, соответствующих разным типам рентгеновского рассеяния. Так диффузное гало в области $2\Theta \sim 80^\circ$ отвечает межатомному рассеянию от ближайших атомов углерода и фтора, в области углов $2\Theta \sim 40^\circ$ является суперпозицией внутримолекулярного рассеяния от макромолекул ПТФЭ, а также от неупорядоченных слоев гексагонов C_6F_6 , связанных между собой, а в области $2\Theta \sim 18^\circ$ вызвано межмолекулярным рассеянием макромолекул ПТФЭ, имеющих конформационные нарушения.

Расстояние между слоями гексагонов, образующих вторую некристаллическую фазу, составляет около 0,25 нм.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта: 02.442.11.7295 по лоту 2006-РИ-19.0/001 «Проведение научных исследований молодыми учеными».

Список литературы

1 Пат. 1775419 Российская Федерация, 5С08111/04. Способ переработки политетрафторэтилена / А.А. Уминский, А.К Цветников ; заявитель и патентообладатель ин-т химии Дальневосточ. отд. АН СССР; заявл. 10.09.90 ; опубл.1992, Бюл. изобретений. – 1992. – №42. – С. 53.

2 Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. – М. : Высшая школа, 1980. – 328 с.

3 Королев, Ю.М. Особенность рентгенографического фазового состава фуллерена C_{60} / Ю.М. Королев, В.В. Козлов, В.М. Поликарпов, Е.М. Антипов // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. (А) 43, №11. – С. 1933-1940.

4 Поликарпов, В. М. Переход “Порядок – беспорядок” в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах: дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.06 : защищена 27.11.03 : утв. 13.02.04 / В.М. Поликарпов. – М., 2003. – 302 с.

**Original Approach to the Research into the Structure
of Non-Crystal Phases on the Example
of Fine Disperse Polytetrafluoroethylene**

V.M. Polikarpov, Yu.M. Golovin, A.A. Egorov, A.O. Dmitriev

Tambov State Technical University

Key words and phrases: computer modeling; non-crystal phase; polytetrafluoroethylene; x-ray analysis; structure.

Abstract: Using X-ray analysis and additional calculation methods non-crystal phase components of fine disperse polytetrafluoroethylene are studied. With the help of the new method of identification of non-crystal micro- and nano-structures in polymers taking into account the principles of dispersing x-rays according to Debye and present day ideas of macro-molecular modeling the structure of fine disperse polytetrafluoroethylene is identified. Two independent non-crystal phases are found in the polymer; one is formed by macro-molecules of the examined composition and the other – by disordered layers of hexagons linked to each other. The accuracy of the obtained structural parameters for polytetrafluoroethylene was checked by constructing the complete calculating diffraction pattern.

© В.М. Поликарпов, Ю.М. Головин, А.А. Егоров, А.О. Дмитриев, 2006