

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАЗОМЕТИНЭФИРОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЛЬДЕГИДОВ И 4,4'-ДИАМИНОТРИФЕНИЛМЕТАНА С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

<sup>1</sup>Борукаев Т.А., <sup>1</sup>Гасташева М.А., <sup>1</sup>Залова Т.В., <sup>2</sup>Китиева Л.И.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова», Нальчик;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Ингушский государственный университет», Назрань, e-mail: бага@inbox.ru

Получены новые полиазометинэфиры на основе синтезированных диальдегидов и 4,4'-диаминотрифенилметана. Строение полимеров подтверждено с помощью ИК спектроскопии и элементного анализа. Определены температуры плавления, растворимость, вязкость и молекулярная масса полимеров. Данные полимеры имеют относительно низкую для такого класса веществ температуру плавления, которая лежит в пределах 150°C, они хорошо растворимы в органических растворителях, таких как хлороформ, ацетон, спирт, пропанол-2, диметилформамид, что позволяет на их основе получать пленки и волокна. Вязкость полученных полимеров лежит в пределах 0,43–0,78 дЛ/г, что говорит о достаточно высокой молекулярной массе веществ. Проведен рентгенографический фазовый анализ полиазометинэфиры на основе ароматических диальдегидов и 4,4'-диаминотрифенилметана. Показано, что полиазометинэфиры представляют собой частично кристаллические полимеры. Определены значения степени кристалличности полиазометинэфиры и размеры кристаллитов, которые свидетельствует о наноструктурной морфологии полимеров.

**Ключевые слова:** рентгенографический фазовый анализ, кристаллические фазы, степень кристалличности, размер кристаллитов

## RESEARCH POLIAZOMETINEFIROV ON THE BASIS OF AROMATIC DIALDEGIDOV AND 4,4-DIAMINOTRIFENILMETANA BY MEANS OF THE RADIOGRAPHIC PHASE ANALYSIS

<sup>1</sup>Borukaev T.A., <sup>1</sup>Gastasheva M.A., <sup>1</sup>Zalova T.V., <sup>2</sup>Kitieva L.I.

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University, Nalchik;

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education  
Ingush State University, Nazran, e-mail: бага@inbox.ru

Are received new полиазометинэфиры, on the basis of synthesized dial-degidov and 4,4'-diaminotrifenilmetana. Structure of polymers are confirmed by means of IK of spectroscopy and the element analysis. Melting temperatures, solubility, viscosity and molecular mass of polymers are determined. These polymers have rather low for such class of substances the melting temperature which lies within 150°C, they it is good растворимы in organic solvents, such as chloroform, acetone, alcohol, propanol-2, диметилформамид that allows to receive on their basis films and fibers. Viscosity of the received polymers lies within 0,43–0,78 dl/g that speaks about rather high molecular mass of substances. The rentgenograficheskyy phase analysis полиазометинэфиры on the basis of aromatic диальдегидов and 4,4'-diaminotrifenilmetana is carried out. It is shown that полиазометинэфиры represent partial and crystal polymers. Values of degree of crystallinity полиазометинэфиры and the sizes of crystallites which testifies to nanostructural morphology of polymers are defined.

**Keywords:** radiographic phase analysis, crystal phases, crystallinity degree, size of crystallites

В настоящее время существует большое количество методов фазового анализа: химические, термические, дифракционные и др. [1, 6]. По широте применения первое место занимает рентгенографический метод фазового анализа (РФА). Широкое использование этого метода объясняется достаточно хорошо разработанной теорией, обладающей рядом практических достоинств, таких как простота приготовления образцов; простота и относительная экспрессность получения качественных результатов; сохранение образцов без изменения после эксперимента; возможность использования поликристаллического материала; возможность массовых измерений; возможность исследования полиморфных

модификаций; возможность исследования фазового состава непосредственно в конкретных условиях (температура, давление, газовая среда); возможность получения из экспериментальной дифрактограммы, наряду с данными о фазовом составе, данных о структурных характеристиках отдельных фаз. Последнее имеет особое значение в повышении роли рентгеновского метода, так как это позволяет получать разностороннюю информацию из одной дифракционной картины, благодаря разработке не только одного метода РФА, а целого ряда методов, представляющих собой рентгенографию порошковых материалов, которая широко используется при исследовании структуры полимеров [1, 2].

**Качественный** рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний  $d$  (hkt) и соответствующих интенсивностей линий  $I$  (ш) рентгеновского спектра [4];

**Количественный** анализ заключается в определении количества тех или иных фаз в смеси; определении средних размеров кристаллов, зерен в образце, функции распределения их по размерам, по анализу профиля линий; изучении внутренних напряжений – проведении анализа профиля дифракционных линий и сдвига положения этих линий; изучении текстур, т.е. характера преимущественной ориентации кристаллитов. Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в исследуемом объекте [4].

#### Экспериментальная часть

Для оценки описанных выше свойств был проведен рентгеновский анализ исследуемых полимеров. Рентгенограммы приведены на рисунке.

Расчет рентгенограмм состоит из следующих этапов:

1. Нумерация всех линий на рентгенограмме. Фиксируются линии, у которых отношение  $I_{\text{сигн}} / I_{\text{шум}}$  больше 2.

2. Определение в градусах  $2\theta$  положения максимума интенсивности каждой линии. Положение пиков измеряют от ближайшего штриха с точностью  $2\theta = 0,01^\circ$ . Штрихи-отметчики автоматически фиксируются на рентгенограмме и указывают значение брэгговского угла  $2\theta$ .

3. Определение интенсивности  $I$  линий.  $I$  измеряется по линейке в мм, отсчет ведется от шумовой дорожки спектра.

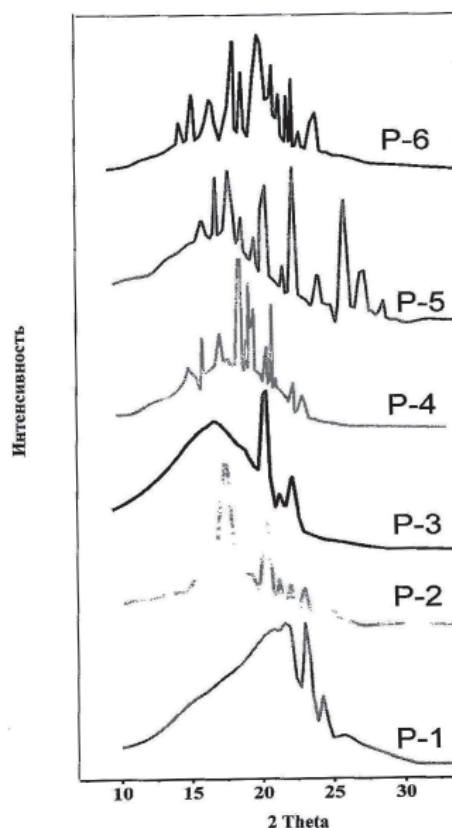
4. Определение относительной интенсивности  $I/I_0$  линий. Интенсивность самого сильного пика принимают за 100, интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него.

Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой и характеризуется только ей присущим набором межплоскостных расстояний  $d_{\text{ш}}$ , которые определяются по формуле

$$n\lambda = 2d\sin\theta.$$

Начальную информацию о состоянии вещества можно получить из внешнего вида рентгеновских спектров. Так, хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный неоднородный материал – широкие и низкие. Рентгенограм-

ма аморфного образца имеет характерный вид – это широкая линия (галло), угловая ширина  $2G = 10-20^\circ$ . Возникают такие отражения за счет существования ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы. В простейшем случае (плотная упаковка сферических атомов элементов нулевой группы) положение первого такого максимума примерно соответствует кратчайшему межатомному расстоянию. Данные, полученные в результате расчета рентгенограмм, называют информационной картой. Нумерация пиков проводится слева направо в порядке очередности.



Рентгенограммы полимеров

На рисунке приведены рентгенограммы полиазометинэфиров на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (P-1), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата (P-2), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксифталата (P-3), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокси-1.4-бензола (P-4), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксибензофенона (P-5), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксидифенилэфира (P-6), полученные по соответствующей методике [5]. Как видно из рисунка, происходит

наложение пиков аморфной и кристаллической областей полимера, поэтому чтобы определить доли этих фаз, а следовательно, и степень кристалличности, был проведен

количественный рентгенографический анализ. Данные, полученные в результате качественного и количественного анализа, объединены и приведены в табл. 1–6.

Таблица 1

Данные рентгеноструктурного анализа для полимера P-1

Номер пика	$d_{hkl}$ , Å	$2\Theta$ , °	$I$ , мм	$I_{отн}$ , %	$\beta_u$ , °	$L_{ш}$ , нм	Area	СК
1	4,22	21	82	96	8,510	1,96	698,05	0,48
2	3,98	23	85	100	0,847	19,74	72,05	
3	3,67	24	62	58	0,536	31,22	26,80	
Аморфный пик	–	–	–	–	–	–	843,65	

Таблица 2

Данные рентгеноструктурного анализа для полимера P-2

Номер пика	$d_{hkl}$ , Å	$2\Theta$ , °	$I$ , мм	$I_{отн}$ , %	$\beta_u$ , °	$L_{ш}$ , нм	Area	СК
1	5,20	17,0	54	54	1,8412	8,74	99,42	0,42
2	4,67	19,0	100	100	1,3600	11,97	136,00	
3	4,00	22,2	69	69	0,8246	20,17	56,90	
4	3,86	23,0	39	39	0,7358	6,77	28,70	
5	3,70	24,0	33	33	0,5272	31,98	17,40	
6	3,56	25,0	34	34	1,4940	11,37	50,80	
7	3,25	27,4	21	21	1,0760	16,21	22,60	
Аморфный пик	–	–	–	–	–	–	552,42	

Таблица 3

Данные рентгеноструктурного анализа для полимера P-3

Номер пика	$d_{hkl}$ , Å	$2\Theta$ , °	$I$ , мм	$I_{отн}$ , %	$\beta_u$ , °	$L_{ш}$ , нм	Area	СК
1	4,92	18	83	84	8,540	1,948	713,37	0,46
2	4,00	22	99	100	0,707	23,52	70,05	
3	3,70	24	54	54	0,833	17	11	
Аморфный пик	–	–	–	–	–	–	948,84	

Таблица 4

Данные рентгеноструктурного анализа для полимера P-4

Номер пика	$d_{hkl}$ , Å	$2\Theta$ , °	$I$ , мм	$I_{отн}$ , %	$\beta_u$ , °	$L_{ш}$ , нм	Area	СК
1	5,64	15,7	41	47	0,7598	21,06	31,15	0,41
2	5,30	16,7	54	62	0,6000	26,80	32,40	
3	4,95	17,9	56	65	0,9868	16,41	55,26	
4	4,58	19,4	86	100	0,6698	24,38	57,60	
5	4,41	20,1	53	61	0,2736	59,96	14,50	
6	4,35	20,4	79	91	0,2525	57,17	19,95	
7	4,26	20,8	67	78	0,3493	47,18	23,40	
8	4,11	21,6	50	58	0,4250	38,98	21,25	
9	4,00	22,2	69	80	0,3725	44,67	25,70	
10	3,93	22,6	36	41	0,2833	58,89	10,20	
11	3,76	23,6	34	39	0,5059	33,23	17,20	
12	3,65	24,3	25	29	0,7980	21,18	19,95	
Аморфный пик	–	–	–	–	–	–	485,50	

Таблица 5

Данные рентгеноструктурного анализа для полимера Р-5

Номер пика	$d_{hkl}, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{мм}$	$I_{\text{отн}}, \%$	$\beta_u, ^\circ$	$L_{\text{ш}}, \text{нм}$	Area	СК
1	5,21	17	68	68	1,0058	16,01	68,40	0,48
2	4,92	18	96	96	0,7562	21,42	72,60	
3	4,67	19	98	98	0,9234	17,64	90,50	
4	4,43	20	70	70	0,5157	31,78	36,10	
5	4,23	21	58	58	0,7336	22,49	42,55	
6	4,13	21	75	75	0,5887	28,13	44,15	
7	3,83	23	41	41	0,4756	35,23	19,50	
8	3,70	24	100	100	0,5492	30,70	54,92	
9	3,42	26	35	35	0,6243	27,45	21,85	
10	3,18	28	80	80	0,6063	28,77	48,50	
11	3,02	29	38	38	0,8082	21,90	30,71	
12	2,88	31	20	20	0,4800	37,44	9,60	
Аморфный пик	–	–	–	–	–	–	572,59	

Таблица 6

Данные рентгеноструктурного анализа для полимера Р-6

Номер пика	$d_{hkl}, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	$I, \text{мм}$	$I_{\text{отн}}, \%$	$\beta_u, ^\circ$	$L_{\text{ш}}, \text{нм}$	Area	СК
1	5,67	15,6	45	50	1,5200	29,98	68,40	0,48
2	5,09	16,7	58	64	1,2517	28,35	72,60	
3	4,87	18,2	56	62	1,6161	13,12	90,50	
4	4,45	19,9	90	100	0,4011	19,36	36,10	
5	4,32	20,5	73	81	0,5829	42,20	42,55	
6	4,036	22,0	89	98	0,4961	15,91	44,15	
7	3,88	22,9	77	85	0,2532	64,46	19,5	
8	3,79	23,4	61	67	0,9003	49,22	54,92	
9	3,70	24,0	60	66	0,3642	56,90	21,85	
10	3,64	24,4	69	76	0,7029	113,54	48,50	
11	3,55	25,0	40	44	0,7678	37,61	30,71	
12	3,37	26,4	44	48	0,2182	18,38	9,60	
Аморфный пик	–	–	–	–	–	–	572,59	

Для определения степени кристалличности рентгенограмму разделяют на две части – кристаллическую и аморфную, подсчитывают площади под соответствующими кривыми, которые в дальнейшем считают

пропорциональными объему фаз. В интервале углов 5–30° определяли сумму площадей под кристаллическими пиками ( $K_1(K_2, \dots, K_n)$ ) и площадь аморфного гало (A), степень кристалличности рассчитывали по формуле:

$$СК = ((K_1 + K_2 + \dots + K_n) \cdot 100\%) / (K_1 + K_2 + \dots + K_n + A).$$

Для снижения систематической ошибки измерений использован математический алгоритм, учитывающий поглощение рентгеновских лучей в образце и фактор Лоренца.

**Интегральная полуширина**  $\beta_u$  является отношением площади под кривой к ее

высоте. Размер кристаллитов (или зон когерентного рассеяния) определяли по формуле Шеррера:

$$L_{\text{ш}} = \lambda(\beta_u \cos\theta)^{-1}.$$

Как видно из данных рентгеновского исследования, полученные полиазометинэфирсы

представляют собой частичнокристаллические полимеры, значение степени кристалличности лежит в пределах от 41 до 48 %. При этом размер кристаллитов лежит в пределах 60 нм, что свидетельствует о наноструктурной их морфологии.

#### Список литературы

1. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмулин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань, 2002. – 604 с.
2. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М., 1952. – 589 с.
3. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. – М., 1950. – 651 с.
4. Кузнецов Г.А. Качественный рентгенофазный анализ. – Иркутск, 2005. – С. 50.
5. Залова Т.В., Борукаев Т.А., Тхакахов Р.Б., Карамурзов Б.С. Новые ароматические диальдегиды и получение полиазометинэфиров на их основе // Пласт. массы. – 2008. – № 10. – С. 22–24.
6. Danley R.L. Comparison of simulated and actual DSC measurements for first-order transitions // J. Thermochim. – 2004. – P. 111–119.

#### References

1. Averko Antonovich-I.Y., Bikmulin R.T. Methods for studying the structure and properties of polymers. Kazan. 2002. 604 p.
2. Kitaygorodsky A.I. X-ray analysis of fine-grained and amorphous solids. M., 1952. 589 p.
3. Kitaygorodsky A.I. X-ray analysis. M., 1950. 651 p.
4. Kuznetsov G.A. Qualitative analysis rentgenofazny. Irkutsk. 2005. P.50.
5. Zalova T.V., Borukaev T.A., Thakahov R.B., Karamurov B.S. New aromatic dialdehydes and getting poliazometinefirov based on them // Plast. mass. 2008. no. 10. pp. 22–24.
6. Danley R.L. Comparison of simulated and actual DSC measurements for first-order transitions // J. Thermochim. 2004. pp. 111–119.

#### Рецензенты:

Алакаева Л.А., д.х.н., профессор кафедры неорганической и физической химии, КБГУ, г. Нальчик;

Султыгова З.Х., д.х.н., профессор кафедры химии, ИнГУ, г. Магас.

Работа поступила в редакцию 28.07.2014.