

УДК 677.027

РЕДЬКО Я.В., СУПРУН Н.П.

Київський національний університет технологій та дизайну

ЗАСТОСУВАННЯ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРІВ НЕОРГАНІЧНОЇ ФАЗИ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ВОЛОКНИСТІЙ ОСНОВІ

Мета. Дослідження структурних характеристик текстильних матеріалів та магнітних нанокompatитів на їх основі; визначення розміру частинок утворених залізо-оксидних сполук як окремо, так в об'ємі отриманих композиційних матеріалів.

Методика. Для контролю кристалічної структури, фазового складу та визначення розмірів синтезованих частинок *in situ* зразки створених текстильних нанокompatитів, що містять залізооксидні сполуки, досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА).

Результати. Дослідження структури і фазового складу нанокompatиційних матеріалів дозволило встановити присутність частинок магнетиту, синтезованого у текстильному матеріалі з середніми розмірами 9,4 та 9,7 нм, в залежності від сировинного складу.

Наукова новизна. Вперше встановлена закономірність впливу умов синтезу залізо-оксидних сполук на розмір нанокристалітів магнетиту у текстильному матеріалі.

Практична значимість. Визначення фазового складу і розмірів частинок неорганічної фази підтверджує здатність до захисту від мікрохвильового випромінювання наноструктурного магнетиту, що міститься у текстильному матеріалі.

Ключові слова: текстильний матеріал, наночастинки, синтез *in situ*.

Вступ. Інтенсивний технічний прогрес висуває до текстильних матеріалів нові вимоги, що розширюють їх області практичного застосування. В останні роки розвиваються дослідження по отриманню наноструктурних залізо-оксидних сполук, здатних поєднувати магнітні, захисні та інші корисні властивості [1–5]. Створенню текстильних матеріалів різного призначення на основі натуральних та синтетичних волокон з використанням нових технологій, в тому числі нанотехнологій присвячено ряд робіт [6–8]. Раніше нами було досліджено осадження наночастинок поліаніліну та магнетиту у вигляді моношару та шарового нанесення на поліамідні текстильні матеріали за механізмом гетерокоагуляції [7, 8], а також досліджено утворення наночастинок *in situ* у матрицях текстильних матеріалів різного сировинного складу і показано, що розроблені композити набувають нові, зокрема, магнітні властивості, не характерні для вихідних матеріалів [9, 10].

Постановка завдання. Мета роботи полягає у дослідженні структурних характеристик вихідних текстильних матеріалів та магнітних композитів на їх основі; визначенні фазового складу та розміру частинок утворених залізо-оксидних сполук.

Результати дослідження. Для підтвердження припущення [4] про вплив на магнітні властивості текстильних матеріалів (ТМ) взаємозв'язку «сировинний склад – умови створення – структура – розміри частинок та їх розподіл – задані властивості нанокompatиційного ТМ» представлена схема управління отриманням магнітних властивостей текстильних матеріалів при контролюванні магнітних та структурних характеристик наночастинок залізо-оксидних сполук.

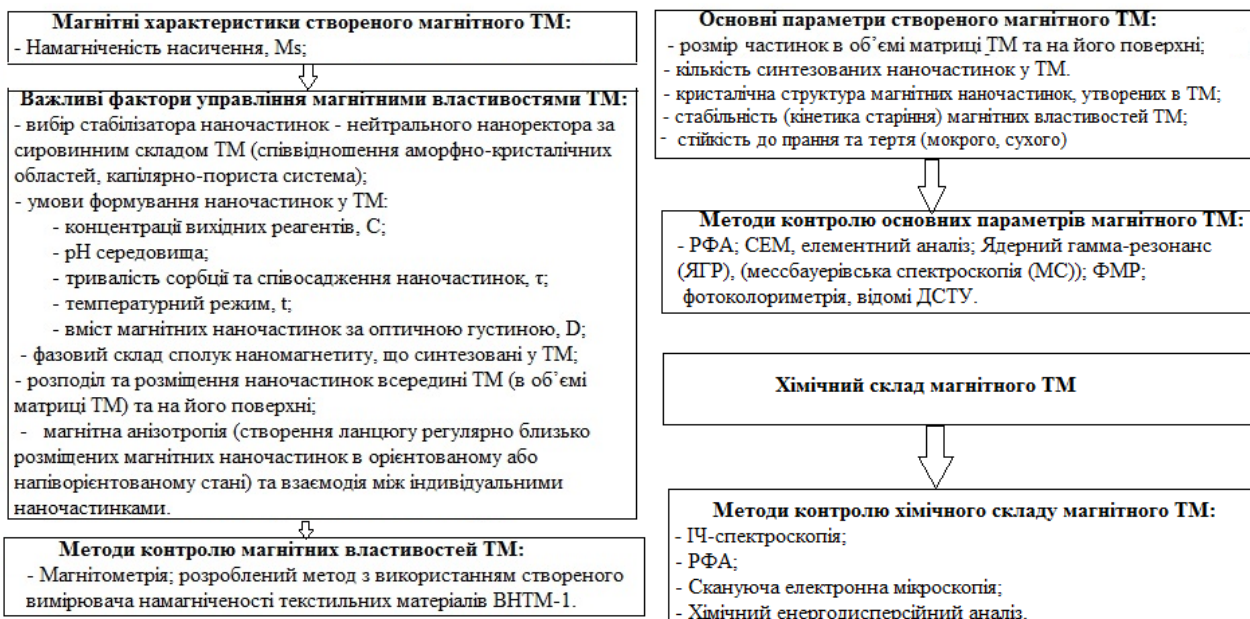


Рис. 1. Схема управління властивостями та структурою при створенні магнітних матеріалів

Частина завдань, що пов'язана із встановленням важливих факторів управління магнітними властивостями, яка полягала у дослідженні впливу технологічних умов на отримання магнітних текстильних матеріалів різного сировинного складу, була вирішена у [10]. Для контролю кристалічної структури, фазового складу та визначення розмірів синтезованих частинок *in situ* зразки створених текстильних нанокомпозитів, що містять залізооксидні сполуки, досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА). Для досліджень використовували текстильні матеріали на основі штучних віскозних та синтетичних поліамідних волокон.

Ширококутові дифрактограми зразків магнетиту та нанокомпозиту реєстрували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у випромінюванні $Co K_{\alpha}$. Геометрія зйомки за Бреггу-Брентано. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння від 5 до 80°, крок 0,05 град. Деталі проведення розрахунків і параметри рентгенооптичної схеми наведені в [11]. На дифрактограмах синтезованих частинок наномагнетиту (НМ) за відсутності текстильного матеріалу, що відрізняються вихідною концентрацією солі заліза у оброблювальній ванні: а) 10 (С10), б) 40 (С40), в) 60 (С60) г/л (Рис. 2), ідентифіковано наявність низки рефлексів з кутовим положенням 2Θ 18,3°, 30,1°, 35,5°, 37,0°, 43,1°, 53,6°, 57,1° та 62,3°, що відповідають максимумам розсіювання площин (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) та (440) нанокристалів, відповідно (згідно бази даних PDF-2, ICDD n.880866).

Визначення розміру кристалів D проводили за рівнянням Дебая-Шерера:

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos \Theta},$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (0,154056 нм), β – ширина смуги розсіювання на рівні напіввисоти відповідного максимуму на дифрактограмі зразка (в радіанах), Θ – кут розсіювання.

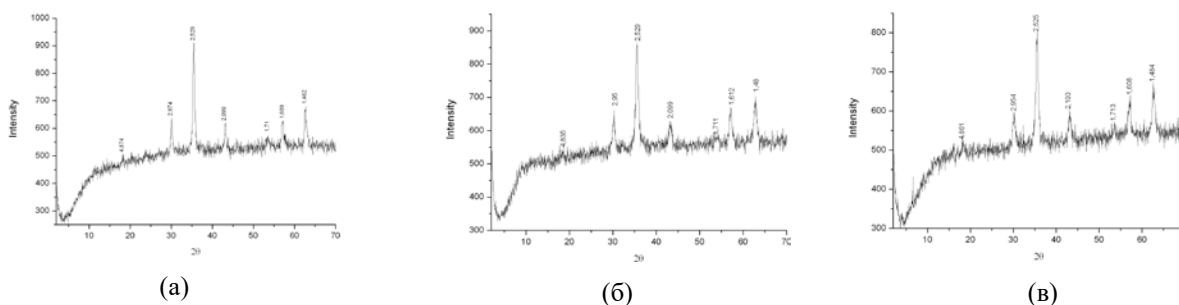


Рис. 2. Дифрактограми зразків наночастинок магнетиту, одержаних за різних умов синтезу

Відповідно до попередніх експериментальних даних для розрахунку розміру кристалів з потрібною точністю зазвичай використовують рефлекси площин (220), (311) та (400) нанокристалів магнетиту. Це стає ключовим при визначенні розміру кристалів магнетиту в складі композитів, оскільки інші рефлекси кристалічної фази магнетиту можуть перекриватися з рефлексами кристалічної фази полімерної матриці. За допомогою рівняння Брегга були розраховані показники міжплощинна відстані d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta}$$

Відповідно до отриманих результатів величини d_{hkl} практично не залежать від умов синтезу наномангнетиту, що свідчить про однаковий механізм формування кристалічної фази частинок (наявні відхилення лежать в межах похибки). Інші закономірності відмічено для розміру нанокристалів магнетиту, оскільки умови синтезу (температура, концентрація реагентів, час реакції тощо) у більшості випадків мають вплив на швидкість процесу утворення кристалічної фази та її будову. Результати розрахунку розміру кристалів наномангнетиту наведено в табл. 1.

Для зразків С10 і С60 характерно утворення більших за розміром нанокристалів магнетиту (16,4 та 12,5 нм, відповідно) з відносно низькою полідисперсністю (стандартне відхилення розміру не перевищує 5 %). Зразок С40 має менший середній розмір нанокристалів магнетиту (близько 11 нм), але величина стандартного відхилення значно більша (~15 %). Найбільш вірогідна причина такої поведінки – умови синтезу, як, наприклад, концентрація вихідних реагентів, що позначається на молярному співвідношенні луку і суміші солей заліза у оброблювальній ванні. Менша концентрація реагентів забезпечує меншу кількість центрів кристалізації і можливість їх росту. Велика концентрація реагентів (60 г/л солі заліза у вихідній ванні) навпроти, сприяє формуванню великої кількості центрів нуклеації та, за відсутності помітного градієнту концентрації, забезпечує рівномірний ріст частинок і утворення нанокристалів, близьких за розміром.

Таблиця 1

Результати РФА наночастинок магнетиту, синтезованих за різних умов

Зразок наномагнетиту	2 Θ , град	Кристалічна гратка	d_{hkl} , Å	D_{hkl} , нм	D_{hkl} (середній), нм
С10	30,1	(220)	2,97	15,2	16,4±0,83
	35,5	(311)	2,53	16,7	
	43,1	(400)	2,10	17,4	
С40	30,1	(220)	2,95	13,3	10,9±1,60
	35,5	(311)	2,53	10,8	
	43,1	(400)	2,10	8,6	
С60	30,1	(220)	2,95	11,8	12,5±0,47
	35,5	(311)	2,53	12,8	
	43,1	(400)	2,10	12,9	

Залежність фазового складу композитів ТМ/НМ від сировинного складу текстильного матеріалу має більш складну поведінку. Дифрактограма РФА вихідного віскозного текстильного матеріалу демонструє наявність інтенсивного максимуму з кутовим положенням 2Θ близько 20° і 28° . Поблизу поверхні дифрактограма віскозного ТМ набуває певних змін, що відмічено по появі рефлексів з кутовим положенням 2Θ 12° , 20° та $21,2^\circ$. Однак наявність певної структурної організації полімерної матриці (віскозного та поліамідного волокна) дозволяє з задовільною точністю проаналізувати розподіл частинок наномагнетиту за розмірами, оскільки рефлексії наночастинок неорганічного матеріалу та доменів (кристалітів), що складаються зі структурованих полімерних макроланцюгів, мають різне кутове положення та не заважають проведенню розрахунків.

Дифрактограми РФА зразків композитів ТМ/НМ наведено на Рис. 3. Аналіз неорганічної фази композиту віскозний ТМ/НМ свідчить, що розмір кристалів наномагнетиту становить $9,4\pm 1,1$ нм при пропусканні пучка рентгенівських променів через центральну частину системи ТМ/НМ (позначення «екватор» в табл. 2), що містить НМ, та $14,7\pm 5,3$ нм при пропусканні пучка випромінювання поблизу поверхні композиту (через поверхневий шар наночастинок, іммобілізованих на поверхні волокон; позначено як «меридіан» в табл. 2).

При вимірюванні рівня розсіювання частинками неорганічної фази при пропусканні рентгенівських променів через об'єм композиту внесок у відповідні рефлексії на дифрактограмі мають як частинки поверхневого шару, так й частинки НМ в об'ємі зразка композиту (відповідно, при пропусканні пучка променів поблизу поверхні композиту внесок роблять лише наночастинки поверхневого шару композиту). Як результат, зменшення показника середнього розміру частинок наномагнетиту при вимірюванні в режимі «екватор» свідчить, що при формуванні наномагнетиту в об'ємі матриці (у віскозному текстильному матеріалі) полімерні ланцюги приймають участь у стабілізації первинних частинок магнетиту та впливають на процеси їх росту. Крім того, взаємодія ТМ/НМ суттєво зменшує їх дисперсність, що видно по зміні показника відхилення середнього розміру частинок.

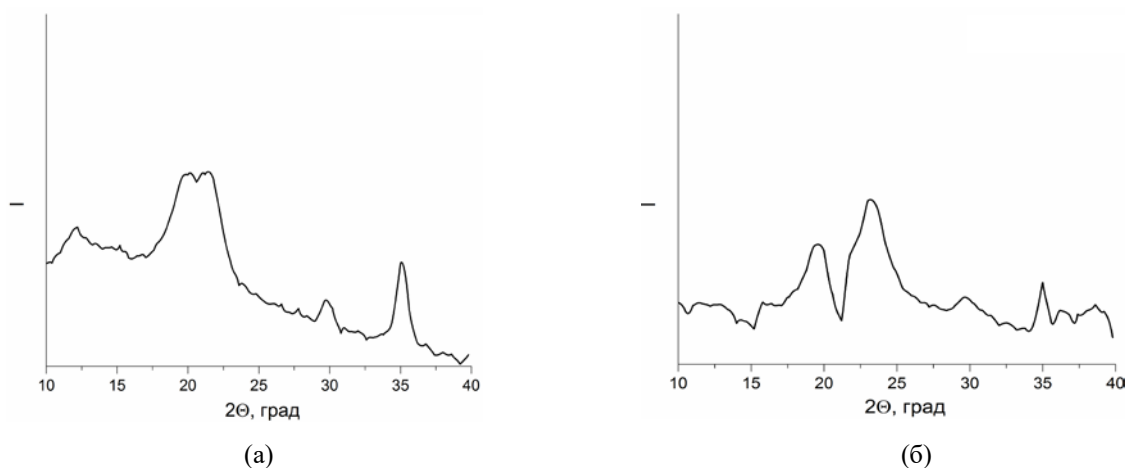


Рис. 3. Дифрактограми розсіювання рентгенівських променів віскозного (а) та поліамідного (б) текстильних матеріалів, що містять наномігнетит

Таблиця 2

Результати РФА наночастинок магнетиту в складі полімерних композитів

Зразок композиту	Режим вимірювання	2θ, град	Кристалічна гратка	d_{hkl} , Å	D_{hkl} , нм	D_{hkl} (середній), нм
Віскозний ТМ/НМ	меридіан	29,9	(220)	2,98	20,0	14,7±5,3
		35,1	(311)	2,55	9,4	
	екватор	29,8	(220)	2,99	9,3	9,4±1,1
		35,2	(311)	2,55	9,5	
Поліамідний ТМ/НМ	меридіан	30,0	(220)	2,98	10,2	10,0±1,4
		35,3	(311)	2,54	9,8	
	екватор	29,8	(220)	2,99	8,5	9,7±1,2
		35,0	(311)	2,56	10,9	

Для композиту поліамідний ТМ/НМ середній розмір кристалів неорганічної фази складає $10,0 \pm 1,42$ нм (вимірювання в режимі «меридіан») та $9,7 \pm 1,2$ нм при вимірюванні в режимі «екватор». Для даної композиційної системи також спостерігається зменшення середнього розміру кристалів магнетиту при їх формуванні в об'ємі полімерної (поліамідної) матриці. Якщо припустити, що вміст наночастинок магнетиту в об'ємі полімерних волокон різного типу є однаковим, то немає сумнівів, що макроланцюги целюлози є більш активними та впливають на утворення центрів нуклеації кристалічної неорганічної фази та їх зростання.

Слід зазначити, що для обох композитів величини міжплощинної відстані є дуже близькими, що свідчить про аналогічний механізм формування *in situ* неорганічної фази.

Кристалічна структура текстильних матеріалів в процесі модифікації не змінювалася (Рис. 4), що свідчило про розміщення наномігнетиту на поверхні целюлозних мікрофібрил (віскозний ТМ) або в аморфних зонах целюлозної та поліамідної структури [9].

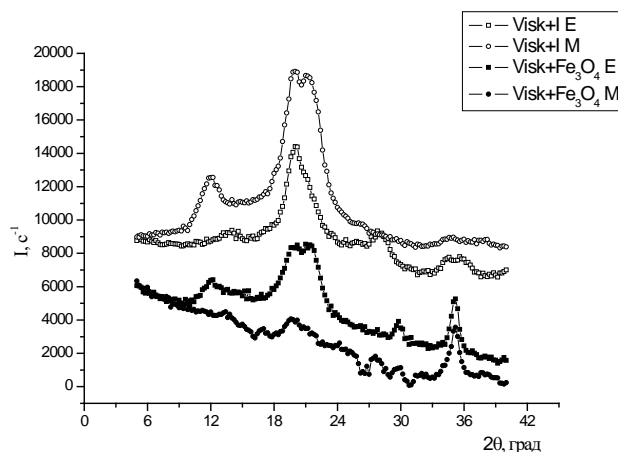


Рис. 4. Дифрактограми розсіювання рентгенівських променів необроблених віскозних текстильних матеріалів та віскозних текстильних композитів, що містять наномагнетит

Важливо, що співосадження солей заліза у сильнолужному середовищі з утворенням наномагнетиту у текстильному матеріалі в більшій мірі відбулося у віскозному текстильному матеріалі, враховуючи його кристалічно-аморфну структуру, і менше у поліамідному, що підтверджено експериментально [4], та відображено меншою інтенсивністю профілю найбільш важливого рефлексу при $2\theta = 35^\circ$ на представлених дифрактограмах (Рис. 3).

Висновки. Дослідження структури і фазового складу наноконпозиційних матеріалів дозволило встановити присутність частинок магнетиту, синтезованого у текстильному матеріалі з середніми розмірами 9,4 нм у віскозному текстильному матеріалі та 9,7 нм у поліамідному текстильному матеріалі. Вперше встановлена закономірність впливу умов синтезу на розмір нанокристалітів магнетиту у текстильному матеріалі; зменшення показника середнього розміру частинок наномагнетиту при вимірюванні в режимі «екватор» свідчить, що при формуванні наномагнетиту в об'ємі текстильної матриці полімерні ланцюги приймають участь у стабілізації первинних частинок магнетиту та впливають на процеси їх росту та розподілу, тому справедливим вважати текстильний матеріал нейтральним нанореактором неорганічної дисперсної фази для набуття нових властивостей при створенні наноконпозицій на волокнистій основі.

На сучасному рівні методичного розвитку для кількісного визначення розмірних характеристик наноструктурних матеріалів доцільне комплексне дослідження із застосуванням різних методів, наприклад, скануючої електронної мікроскопії.

Список використаної літератури

1. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. – М, 2005. – № 74 (6). – С. 539–574.
2. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига. – 2006. – 557 с.
3. Martinez-Mera, I.; Espinosa, M. E.; Perez-Hernandez, R.; Arenas-Alatorre, J. Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature // Mater. Lett. – 2007. – v. 61. – P. 4447–4451.

4. Sun, Y.-K.; Ma, M.; Zhang, Y.; Gu, N. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite // *Colloids Surf., A*. – 2004. – V. 245. – P. 15-19.
5. Laurent S. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // S. Laurent, D. Forge, M. Port // *Chem. Rev.* – 2008. –108, № 6. – P. 2064–2110.
6. Marcin Rubacha, Janusz Zięba. Magnetic Textile Elements // *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*. – 2006. – Vol. 14. – No. 5(59). – P. 49–53.
7. Redko Ya. The applying of nanotechnologies for obtaining electroconductive textile materials with using of the heterocoagulation mechanism / Ya. Redko, O. Romankevich // *Scientific basis of modern technology: experience and prospects. Monograph: edited by Shalapko Y.I. and Dobrzanski L.A.* – 2011. – P. 440–450.
8. Red'ko Ya., Romankevich O. Fiber Decorated with Magnetite Using Heterocoagulation // *Fibre Chemistry*. – Nov. 2014. – Vol. 46 (4). – P. 257–261.
9. Редько Я.В. Дослідження можливості синтезу наночастинок *in situ* для створення нанокмпозиційного текстильного матеріалу / Я.В. Редько, Я.О.Романкевич, Т.А.Чвертка, А.О Таран. // *Вісник КНУТД*. – 2015. – № 2 (80).– С. 58–63.
10. Редько Я.В., Романкевич О.В. Модифікація текстильного матеріалу шляхом синтезу наночастинок *in situ* для надання магнітних властивостей // *Вісник КНУТД*. – 2015. – № 4 (88).– С. 158–163.
11. Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наукова думка, 1982. – 296 с.

References

1. Gubin S.P. Magnitnye nanochastitsy: metody polucheniya, stroenie i svoystva / S.P. Gubin, Yu.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Yu. Yurkov // *Uspekhi khimii*. – M, 2005. – № 74 (6). – p. 539–574.
2. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov. – M.: Akademkniga. – 2006. –557 p.
3. Laurent S. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // S. Laurent, D. Forge, M. Port // *Chem. Rev.* – 2008. –108, № 6. – P. 2064–2110.
4. Martinez-Mera, I.; Espinosa, M. E.; Perez-Hernandez, R.; Arenas-Alatorre, J. Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature // *Mater. Lett.* – 2007. – v. 61. – P. 4447–4451.
5. Sun, Y.-K.; Ma, M.; Zhang, Y.; Gu, N. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite // *Colloids Surf., A*. – 2004. – V. 245. – P. 15-19.
6. Marcin Rubacha, Janusz Zięba. Magnetic Textile Elements // *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*. – 2006. – Vol. 14. – No. 5(59). – P. 49–53.
7. Redko Ya. The applying of nanotechnologies for obtaining electroconductive textile materials with using of the heterocoagulation mechanism / Ya. Redko, O. Romankevich // *Scientific basis of modern technology: experience and prospects. Monograph: edited by Shalapko Y.I. and Dobrzanski L.A.* – 2011. – P. 440–450.
8. Red'ko Ya., Romankevich O. Fiber Decorated with Magnetite Using Heterocoagulation / Ya. Red'ko, O. Romankevich // *Fibre Chemistry*. – Nov. 2014. – Vol. 46 (4). – P. 257–261.
9. Redko Ia.V. Doslidzhennia mozhylyvosti syntezy nanochastynok in situ dlia stvorennia nanokompozytsiinoho tekstylnoho materialu / Ia.V. Redko, Ia.O.Romankevych, T.A.Chvertka, A.O Taran. // *Visnyk KNUVD*. – 2015. – № 2 (80).– p. 58–63.
10. Redko Ia.V., Romankevych O.V. Modyfikatsiia tekstylnoho materialu shliakhom syntezy nanochastynok in situ dlia nadannia mahnitnykh vlastyvostei / Ia.V. Redko, O.V. Romankevych // *Visnyk KNUVD*. – 2015. – № 4 (88).– p. 158–163.
11. Yu.S. Lipatov, V.V. Shilov, Yu.P. Gomza, N.E. Kruglyak. Rentgenograficheskie metody izucheniya polimernykh sistem. – Kiev: Naukova dumka, 1982. – 296 p.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ВОЛОКНИСТОЙ ОСНОВЕ
РЕДЬКО Я.В., СУПРУН Н.П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование структурных характеристик текстильных материалов магнитных нанокomпозитов на их основе; определение размера частиц образованных железо-оксидных соединений как отдельно, так и в объеме полученных композиционных материалов.

Методика. Для контроля кристаллической структуры, фазового состава и определения размеров синтезированных частиц *in situ* образцы созданных текстильных нанокomпозитов, содержащих железо-оксидные соединения, исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА).

Результаты. Исследование структуры и фазового состава нанокomпозиционных материалов позволило установить присутствие частиц магнетита, синтезированного в текстильном материале со средними размерами 9,4 и 9,7 нм, в зависимости от сырьевого состава.

Научная новизна. Впервые установлена закономерность влияния условий синтеза железо-оксидных соединений на размер нанокристаллитов магнетита в текстильном материале.

Практическая значимость. Определение фазового состава и размеров частиц неорганической фазы подтверждает способность к защите от микроволнового излучения наноструктурного магнетита, содержащегося в текстильном материале.

Ключевые слова: текстильный материал, наночастицы, синтез *in situ*.

APPLICATION OF X-RAY ANALYSIS FOR DETERMINING THE SIZE OF INORGANIC PHASE IN NANOCOMPOSITES ON FIBROUS BASE
RED'KO YA.V., SUPRUN N.P.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Research of structural characteristics of textile materials and magnetic nanocomposites based on them; determining the size of particles formed of iron-oxide compounds either separately or in volume obtained composite materials.

Methodology. For control of crystal structure, phase composition and for determining the size of particles *in situ* synthesized samples created of textile nanocomposites that contain of iron-oxide compounds were investigated by X-ray diffraction analysis (XRD).

Findings. Research of the structure and phase composition of nanocomposite materials allowed to establish the presence of particles of magnetite that synthesized in the textile material with average size of 9.4 and 9.7 nm, depending on the raw composition.

Originality. First established of interrelation of influence of the synthesis conditions of iron-oxide compounds on the size of nanocrystals of magnetite in the textile material.

Practical value. Determination of the phase composition and particle size of inorganic phase confirms the ability to protect from microwave radiation of nanostructured magnetite that is contained in the textile material.

Keywords: textile material, nanoparticles, synthesis *in situ*.