

В. С. Гаврилова, канд. техн. наук¹; **С. В. Жильцова**, канд. хім. наук²;
В. М. Ткач, д-р. фіз.-мат наук¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
04074 м. Київ, Україна, e-mail: vsgavrilova@gmail.com

²Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21, 21021
м. Вінниця, Україна

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНОГО АНТИФРИКЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

Описано результати дослідження методом ядерної магнітно-резонансної спектроскопії структури органічної складової золь полісилоксанових частинок (ПСЧ), які вводяться як модифікатор під час одержання епоксидного нанокompозиту, наведено дані сканувальної і трансмісійної електронної мікроскопії про його структуру. Показано, що ПСЧ являють собою наночастинки діоксиду кремнію з великим вмістом ОН груп на їхній поверхні. Одночасне введення ПСЧ і графіту до епоксидного полімеру приводить до зменшення розміру зерен епоксидної матриці та утворення гетерофазної шарової структури з рівномірним розподілом фаз. Основними елементами такої структури є домени матричної фази, пов'язані суцільними межами, упаковка яких може сприяти їхньому взаємному ковзанню при дії великих зсувних напружень.

Ключові слова: епоксидний нанокompозит, полісилоксанові частинки, графіт, гетерофазна шарова структура

Вступ

На сьогодні одним із способів підвищення рівня фізико-механічних, триботехнічних, антикорозійних властивостей матеріалів є формування в них наноструктурного стану [1], для якого характерними є велика частка приповерхневих атомів з їхніми ненасиченими зв'язками, взаємодія електронів з вільною поверхнею, а також підвищена об'ємна частка меж розділу, яким притаманна нерівноважність. Високий рівень поверхневої енергії нанорозмірних частинок, введених для модифікації матеріалів та покриттів, має значний вплив на процеси когезійної та адгезійної взаємодії наночастинок з матричною фазою.

Авторами [2] розроблено епоксидно-полісилоксанове покриття для запобігання схоплюванню з інструментом під час деформуючого протягування твердосплавними протяжками деталей із титанових сплавів. Формування наноструктури відбувалося при використанні як наповнювача епоксидної матриці нанодисперсного діоксиду кремнію, синтезованого золь-гель методом, та графіту, який вводили до складу композиту для покращення трибологічних характеристик.

Органо-неорганічні нанокompозити можуть синергічно поєднувати властивості компонентів, що вступають у взаємодію. Неорганічна складова має високу хімічну стійкість, термостабільність, стійкість до стирання; органічна сприяє покращенню гнучкості, пластичності, міцності тощо. При змішуванні цих компонентів можливе створення гібридів, що мають набагато кращі властивості, ніж окремі складові, що значно розширює можливості застосування одержаних матеріалів. Структура таких гібридних органо-неорганічних нанокompозитів являє собою трифазну систему, яка включає фази органічного і неорганічного компонентів та фазу, яка є продуктом їхньої взаємодії [3].

В даній роботі описано результати дослідження методом ядерної магнітно-резонансної спектроскопії структури органічної складової золь полісилоксанових частинок,

які вводяться як модифікатор під час одержання епоксидного нанокompозиту [2], наведено дані сканувальної і трансмісійної електронної мікроскопії про його структуру

Методика експерименту

Ядерна магнітно-резонансна спектроскопія – метод ідентифікації та вивчення речовин, що базується на ядерному магнітному резонансі (ЯМР), що дозволяє вивчати структуру і динаміку молекул в конденсованих і газовій фазах речовини. Зразок розчиняють в непротонному (часто дейтерованому) розчиннику, ампулу вміщують в ЯМР-спектрометр. Положення сигналу в спектрах ЯМР характеризують хімічним зсувом (х. з.) їх щодо еталонного сигналу [4]. Метод ядерного магнітного резонансу на протонах (ПМР (^1H)) було застосовано для вивчення будови золю ПСЧ.

Вивчення структури та елементного складу розробленого епоксидного нанокompозиту проводили на растровому електронному мікроскопі *Zeiss EVO 50XVP*.

У трансмісійних електронних мікроскопах (ТЕМ), в яких електрони з енергіями від 1 кеВ до 5 МеВ проходять крізь об'єкт, вивчаються зразки у вигляді тонких плівок, фольги, зрізів і т. п. товщиною від 1 нм до 10 мкм. Зразки для дослідження подрібнювали за допомогою абразивного круга. З отриманого порошку готували суспензію в етиловому спирті. Фіксований об'єм отриманої суспензії наносили на поверхню мідної бленди, покритої формваровою плівкою, після чого висушували [5]. Приготовані таким чином препарати проглядали у трансмісійному електронному мікроскопі JEM JEOL 1230 за прискорюючої напруги 100 кВ.

Результати дослідження та їх обговорення

Спектр золю ПСЧ, наведений на рис. 1, складається з сигналів з х. з. 0,635; 1,145; 1,697; 2,088; 2,53; 2,70; 3,066; 3,43; 3,55; 3,81; 4,47 і 6,46 м. ч. Сигнали з х. з. 1,145 і 3,55 м. ч. відповідають протонам CH_3 - і CH_2 -груп етильної складової золю ПСЧ, з х. з. 2,088 – CH_3 -групи ацетону; 2,53; 2,70; 3,066; 3,43 і 3,81 м. ч. – CH_2 - і CH -групам органічної частини ПСЧ.

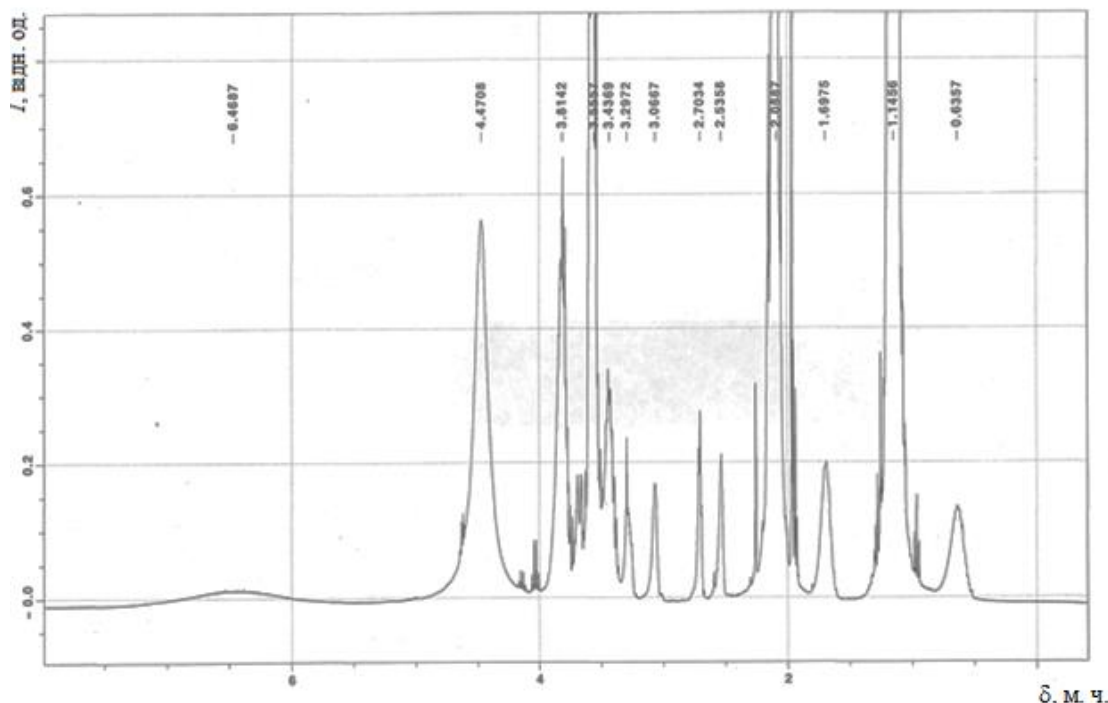


Рис. 1. Спектр ПМР золю полісілоксанових частинок

Сигнали з х. з. 4,47 і 6,46 м. ч. відповідають воді й іонам H^+ кислоти, (використаної як катализатор гідролізу алкоксидів силіцію), які взаємодіють з ОН-групами, що містяться в золі ПСЧ ($-C-OH$ і поверхневих груп $-Si-OH$). Сигнал з х. з. 4.47 м. ч. часто зустрічається в сілікатовмісних системах і відповідає протонам сильно асоційованої води поблизу поверхні частинок SiO_2 , оскільки х. з. близький до такого для об'ємної води (ймовірно, слабо пов'язаної з поверхнею частинок) [6]. Широкий сигнал у більш слабкому полі з х. з. 6.46 м. ч. пов'язаний з протонами кислоти в золі, їхнім обміном з протонами води і взаємодією з ОН-групами золю ПСЧ. Наявність сигналів з х. з. 0,635 та 1,697 м. ч. може бути пов'язана зі слабо асоційованою водою (з меншою кількістю водневих зв'язків на молекулу води) в ПСЧ.

Таким чином, в результаті реакції гідролітичної поліконденсації тетраетоксисилану утворюються наночастинки діоксиду кремнію з великим вмістом ОН-груп на їхній поверхні.

Методом сканувальної електронної мікроскопії було зафіксовано відмінності структури й елементного складу епоксидного композиту при введенні графіту без ПСЧ (зразок 1) і одночасному введенні графіту і ПСЧ (зразок 2) (рис. 2, табл. 1).

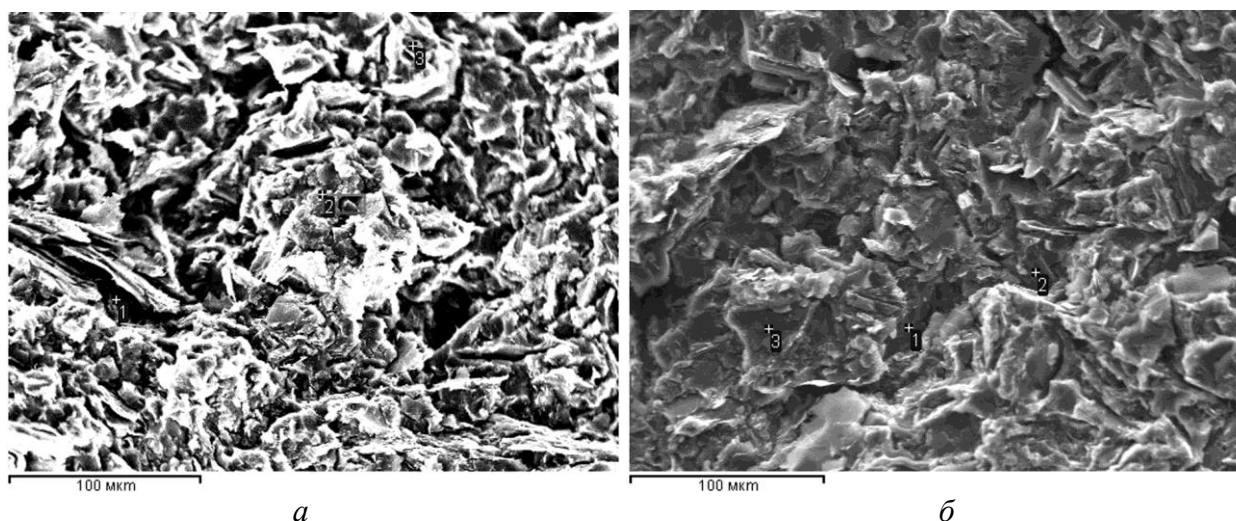


Рис. 2. Структура зразків епоксидного композиту, одержаних при додаванні графіту: без ПСЧ, зразок 1 (а) і одночасному введенні графіту і ПСЧ, зразок 2 (б); елементний склад виділених ділянок наведено в табл. 1

Таблиця 1. Вміст елементів на різних ділянках структури зразків композиту

Зразок	Ділянка	Вміст елементів, % (за масою)		
		C	O	Si
1	1	–	–	–
	2	100,00	–	–
	3	83,33	16,67	–
2	1	83,10	14,40	2,50
	2	93,08	6,92	–
	3	95,58	1,41	3,01

Як видно на рис. 2, в зразку 2 пори практично відсутні. У той же час у зразку 1 присутня значна кількість мікропор, ідентифікованих методом локального рентгеноспектрального аналізу (див. табл. 1), що може бути викликано гіршою змочуваністю поверхні графіту полімерною матрицею, яка не містить модифікуючих добавок ПСЧ.

За даними ТЕМ, збільшення концентрації полісилоксанових частинок в епоксидному композиті приводить до зменшення їхнього розміру від 7–12 до 5–10 нм (рис. 3). Межі зерен епоксидної матриці композиту сформовані скупченням агрегатів ПСЧ розміром 0,5–2,0 мкм.

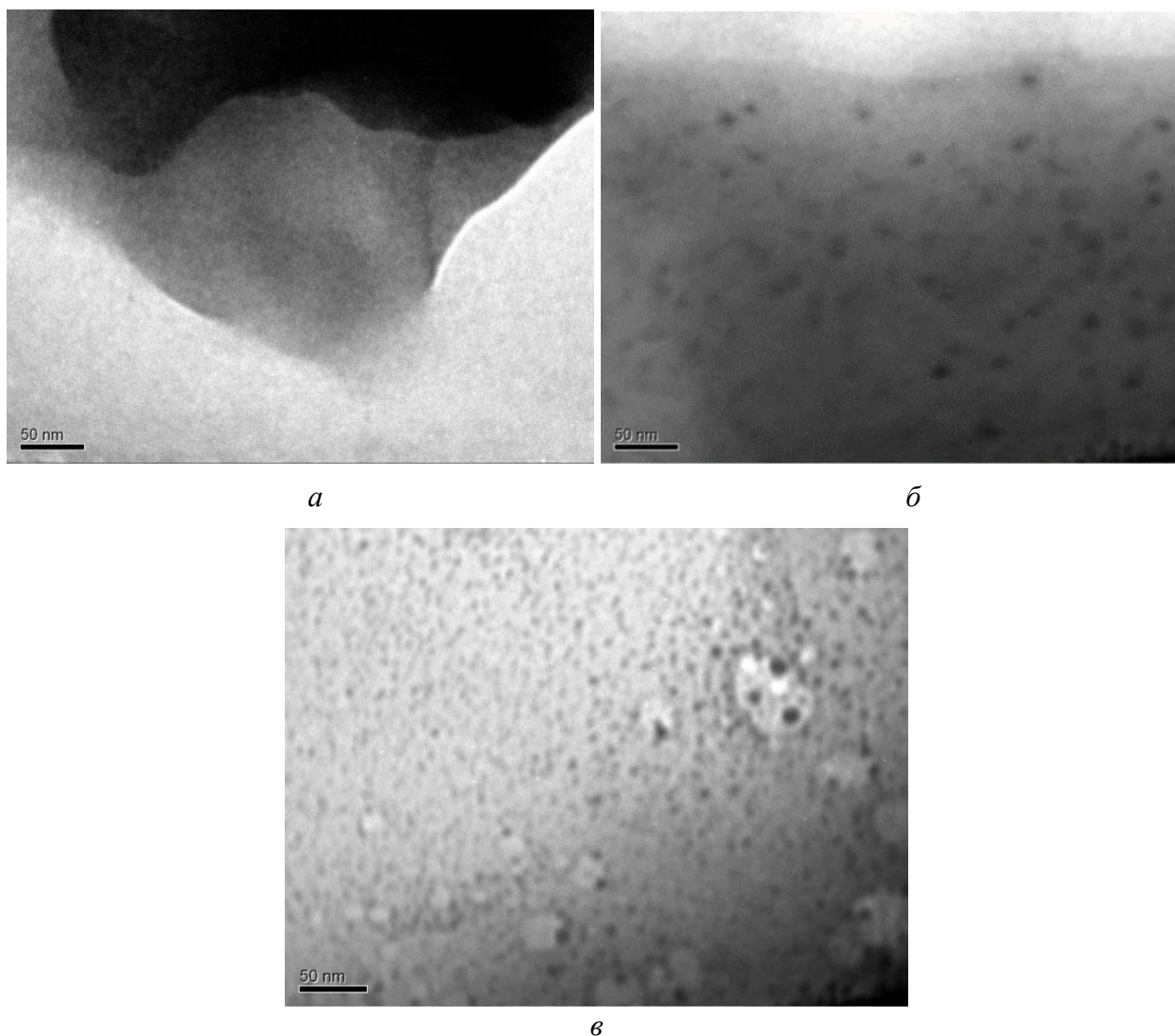


Рис. 3. ТЕМ зображення структури епоксидного полімеру (а) та композитів на основі епоксидного полімеру з добавками 1 % та 3 % ПСЧ, (б) та (в)

При одночасному введенні ПСЧ і графіту формується структура, де основними елементами є домени матричної фази, пов'язані суцільними досконалими межами, упаковка яких сприяє їхньому взаємному ковзанню при дії великих зсувних напружень (рис. 4).

Вивчення деформаційно-міцнісних і адгезійних властивостей розробленого епоксидно-полісилоксанового нанокompозита показало, що в результаті спільного впливу модифікатора (ПСЧ) та антифрикційного наповнювача (графіту) на процес формування тривимірної сітки полімеру в процесі тверднення і, як наслідок, на структуру композита граничне напруження під час розриву збільшується в 1,7 рази, а гранична деформація під час розриву – в 1,3 рази. Адгезійна міцність до титанового сплаву під час зсуву зростає в 1,6 разів [7].

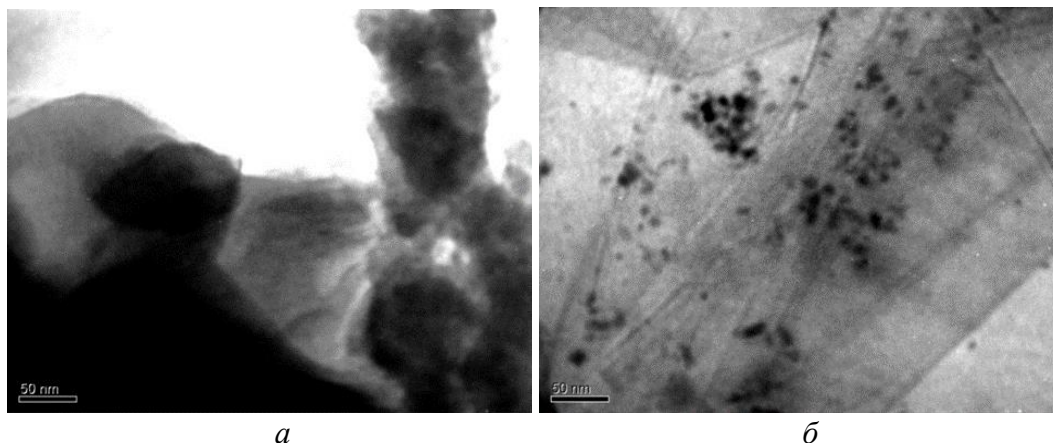


Рис. 4. ТЕМ зображення структури композитів на основі епоксидного полімеру з добавками: графіту (а), 3 % ПСЧ і графіту (б)

Висновки

За даними ПМР, в результаті реакції гідролітичної поліконденсації тетраетоксисилану утворюються наночастинки діоксиду кремнію з великим вмістом ОН-груп на їхній поверхні.

Методами сканувальної і трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що вихідний епоксидний полімер має однорідну аморфну структуру. Введення полісилоксанових частинок викликає утворення зерен епоксидної матриці, в яких рівномірно розміщуються вказані частинки. Збільшення концентрації полісилоксанових частинок з 1 до 3 % (за масою) в епоксидному композиті приводить до зменшення їхнього розміру від 7–12 до 5–10 нм. Границі зерен епоксидної матриці композиту сформовані скупченням агрегатів ПСЧ розміром 0,5–2,0 мкм.

Показано, що одночасне введення ПСЧ і графіту приводить до утворення гетерофазної шарової структури з рівномірним розподілом фаз. Основними елементами такої структури є дрібнодисперсні зерна матричної фази, пов'язані суцільними межами, упаковка яких може сприяти їхньому взаємному ковзанню при дії великих зсувних напружень.

При одночасному введенні графіту і ПСЧ в утвореному композиті відсутні пори. У той же час при введенні графіту без ПСЧ в композиті присутня значна кількість мікропор, що може бути викликано гіршою змочуваністю поверхні графіту полімерною матрицею, яка не містить модифікуючих добавок ПСЧ.

V. S. Havrylova¹, S. V. Zhyltsova², V. M. Tkach¹

¹V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine

²Vasyl Stus Donetsk National University

STRUCTURAL FEATURES OF POLYMER NANOCOMPOSITE AS A PROSPECTIVE ANTIFRICTION MATERIAL

The results of studying the structure of the organic component of the sol of polysiloxane particles (PSP), which are introduced as a modifier in the preparation of an epoxy nanocomposite, are described by method of nuclear magnetic resonance spectroscopy. Data of scanning and transmission electron microscopy on its structure are given. It is shown that PSPs are silicon dioxide nanoparticles with a high content of OH-groups on their surface. The simultaneous introduction of PSP and graphite into the epoxy polymer leads to a decrease in the grain size of the epoxy matrix and the formation of a heterophase layered structure with a uniform distribution of phases. The main elements of this structure are the domains of the matrix phase connected by solid boundaries, the packing of which can facilitate their mutual sliding under the action of high shear stresses.

Key words: epoxy nanocomposite, polysiloxane particles, graphite, heterophase layered structure

В. С. Гаврилова¹, С. В. Жильцова², В. М. Ткач¹

¹Інститут сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

²Донецкий национальный университет им. Василя Стуса

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО АНТИФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Описаны результаты исследования методом ядерной магнитно-резонансной спектроскопии структуры органической составляющей золь полисилоксановых частиц (ПСЧ), которые вводятся как модификатор при получении эпоксидного нанокompозита, приведены данные сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии о его структуре. Показано, что ПСЧ представляют собой наночастицы диоксида кремния с большим содержанием ОН-групп на их поверхности. Одновременное введение ПСЧ и графита в эпоксидный полимер приводит к уменьшению размера зерен эпоксидной матрицы и образованию гетерофазной слоистой структуры с равномерным распределением фаз. Основными элементами такой структуры являются домены матричной фазы, связанные сплошными границами, упаковка которых может способствовать их взаимному скольжению при воздействии больших сдвиговых напряжений.

Ключевые слова: эпоксидный нанокompозит, полисилоксановые частицы, графит, гетерофазная слоистая структура

Література

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. 192 с.
2. Пат. на винахід 107527 Україна, МПК, С10М 175/00 С08L 63/00. Антифрикційний матеріал для холодної обробки металів тиском / В.С. Гаврилова, В.М. Михальчук, С.В. Жильцова, Т.І. Григоренко, І.Ю. Ростоцький, С.Є. Шейкін, Є.О. Пашенко, О.М. Кошкін; заявник і патентовласник – Інститут надтвердих матеріалів НАН України. Заявл. 24.07.13. Опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
3. Мишак В.Д., Семиног В.В., Гомза Ю.П., Несін С.Д., Клепко В.В. Епоксидні нанокompозити. Структура та властивості // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 144–151.
4. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики. Навчальний посібник для підготовки студентів вищих навчальних закладів / Д.О. Мельничук, С.Д. Мельничук, В.М. Войціцький та ін.: за ред. акад. Д.О. Мельничука. – К.: ЦП «Компринт», 2016. – 289 с.
5. Щербатюк М.М., Бриков В.О., Мартин Г.Г. Підготовка зразків рослинних тканин для електронної мікроскопії (теоретичні та практичні аспекти). Метод. посіб. – К.: Талком, 2015. – 62 с.
6. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V. et al. Effects of strongly aggregated silica nanoparticles on interfacial behaviour of water bound to lactic acid bacteria // RSC Adv. – 2015, N. 5. P. 7734–7739; <https://doi.org/10.1039/C4RA15220D>.
7. Gavrilova V.S., Pashchenko E.A., Zhil'tsova, S.V., et al. Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys // Journal of Superhard Materials. – 2017. – V. 38, N 6. – P. 405–415; <https://doi.org/10.3103/S1063457617060041>.

Надійшла 01.07.21

References

1. Andrievskii, R.A., & Ragulia, A.V. (2005). *Nanostrukturnye materialy* [Nanostructured materials]. Moscow: Izdatelskii tsentr «Akademii» [in Russian].
2. Havrylova, V. S., Mykhalchuk, V. M., Zhylytopva, S. V., et al. (2015). Patent of Ukraine 107527.
3. Myshak, V.D., Semynoh, V.V., Homsa, Yu.P., et al. (2008). Epoksydni nanokompozyty. Struktura ta vlastyivosti [Epoxy nanocomposites. Structure and properties]. *Polimernyi zhurnal – Polymer journal*, 30, 2, 144–151. [in Ukrainian].
4. Melnychuk, D.O., Melnychuk, S.D., Voitsitskyi, V.M., et al. (2016). *Analitychni metody doslidzhen. Spektroskopichni metody analizu: teoretychni osnovy i metodyky* [Analytical research methods. Spectroscopic methods of analysis: theoretical foundations and methodologies]. D.O. Melnychuk, (Ed.). Kyiv: TsP «Kompynt» [in Ukrainian].
5. Shcherbatiuk, M.M., Brykov, V.O, & Martyn, H.H. (2015). *Pidhotovka zrazkiv roslynnykh dlia elektronnoi mikroskopii (toretychni ta praktychni aspekty). Metodychnuu posibnyk. [Preparation of plant tissue samples for electron microscopy (theoretical and practical aspects). Methodical manual]*. Kyiv: «Talkom» [in Ukrainian].
6. Gun'ko, V.M., Turov, V.V., Krupska, T.V., et al. (2015). Effects of strongly aggregated silica nanoparticles on interfacial behavior of water bound to lactic acid bacteria. *RSC Adv.*, 5, 7734–7739. <https://doi.org/10.1039/C4RA15220D>.
7. Gavrilova, V.S., Pashchenko, E.A., Zhil'tsova, S.V., et al. (2017). Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys. *J. Superhard Materials*, 38, 6, 405–415. doi.org/10.3103/S1063457617060041

УДК 542.91:621.762

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-446-450

Н. В. Сергієнко; О. М. Кайдаш, І. П. Фесенко, доктори технічних наук,
О. В. Харченко, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
м. Київ, 04074, E-mail: oka07@ism.kiev.ua*

ВПЛИВ ОКСИДНИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕС ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИПАРНИКІВ

Вивчено вплив активуючих добавок оксидів алюмінію і магнію на усадку гарячепресованого матеріалу $TiB_2-BN-AlN$. Одержані щільні композити випробували у вакуумній металізаційній установці. Показано, що присутність кисню в гарячепресованому матеріалі знижує якість покриттів, отриманих при випаровуванні з його поверхні алюмінію, за рахунок переходу присутнього в композиті кисню в матеріал покриття.

Ключові слова: композиційний матеріал, гаряче пресування, диборид титану, випарник, вакуумна металізаційна установка

Створення нових машин, апаратів, та інтенсифікація технологічних процесів значною мірою обумовлені наявністю матеріалів з певним рівнем електрофізичних властивостей. Розробка високотемпературних матеріалів потрібна для здійснення процесу вакуумної металізації, за допомогою якого можна наносити металеві покриття на найрізноманітніші матеріали. Металізовані матеріали знаходять застосування в електронній, хімічній