

УДК 678.5.066:543.422

В. С. Гаврилова, інж.¹; **Є. О. Пащенко**, д-р техн. наук¹; **С. В. Жильцова**, канд. хім. наук²;
С. М. Остапюк, інж.³

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

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, вул. Харківське шосе, 48,
02000 м. Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВОГО НАНОКОМПОЗИТУ

Наведено результати досліджень методом ІЧ-спектроскопії зміни хімічної будови і природи хімічних зв'язків епоксидно-полісилоксанового нанокompозиту з підвищеною адгезією до титанових сплавів при введенні частинок модифікуючої добавки і високодисперсного антифрикційного наповнювача, а також під дією великих зсувних напружень у процесі холодного пластичного деформування. Показано, що внаслідок пластичної деформації не відбувається хімічної чи фізичної деструкції полімерних ланцюгів композиту, проте спостерігається перерозподіл водневих зв'язків у його структурі і фізичних зв'язків з наповнювачем, а також збільшується кількість зв'язків, які відповідають за адгезію до поверхні титану.

Ключові слова: епоксидно-полісилоксановий нанокompозит, ІЧ-спектроскопія, структура, тверде мастило для холодного пластичного деформування, адгезія.

Вступ

Поліпшення експлуатаційних і фізико-механічних властивостей антифрикційних композиційних матеріалів, що застосовуються для запобігання схоплювання при обробці циліндричних отворів у деталях методом холодного пластичного деформування [1], є актуальним завданням.

У даній роботі наведено результати досліджень методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії хімічної будови і природи хімічних зв'язків епоксидно-полісилоксанового нанокompозиту з підвищеною адгезією до титанових сплавів при введенні частинок модифікуючої добавки і високодисперсного антифрикційного наповнювача, а також під дією великих зсувних напружень у процесі холодного пластичного деформування.

Методика експерименту


Для дослідження виготовили зразки епоксидного полімеру сітчастої будови без добавок (вихідного), а також з додаванням високодисперсних наповнювачів (полісилоксанових частинок (ПСЧ), отриманих золь-гель методом) без вмісту або з вмістом антифрикційного наповнювача (графіт) [2].

Хімічну будову полімерних композитів та природу хімічних зв'язків, які виникають при їх структуроутворенні, встановлено на основі спектрів, вимірюваних в ІЧ області [3]. Поглинання синтезованих композитів в ІЧ області вивчили методом Фур'є трансформаційної інфрачервоної (ФТІЧ) мікроспектроскопії [4] у відбитому світлі на приладі Tensor 37 фірми Bruker в області 400–4000 см⁻¹.

Результати дослідження та їх обговорення

З метою дослідження особливостей формування органо-неорганічних епоксидно-силоксанових нанокompatитів ангідридного тверднення попередньо було вивчено структуру вихідного полімеру (органічної матриці) на основі діепоксидного олігомеру дігліцидилового етеру дициклогексилпропану, твердника ізо-метилтетрагідрофталевого ангідриду та прискорювача тверднення третинного аміну. Для цього було проаналізовано ІЧ-спектри вихідних компонентів (рис. 1) та визначено їх взаємовплив.

Як видно з рис. 1 (1), у високочастотному діапазоні спектра широка смуга поглинання (хвильове число $\nu = 3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$) з максимумом поглинання 3491 см^{-1} свідчить про валентні коливання ОН-груп – вільних і зв'язаних водневим зв'язком. Смуга поглинання в області $\nu = 1098\text{ см}^{-1}$ свідчить про валентні коливання С–О зв'язків С–О–Н-груп. Характеристичними дублетними смугами цієї смоли ($\nu = 910$ і 848 см^{-1}) є валентні коливання

епоксидних груп  (ССО) [4].

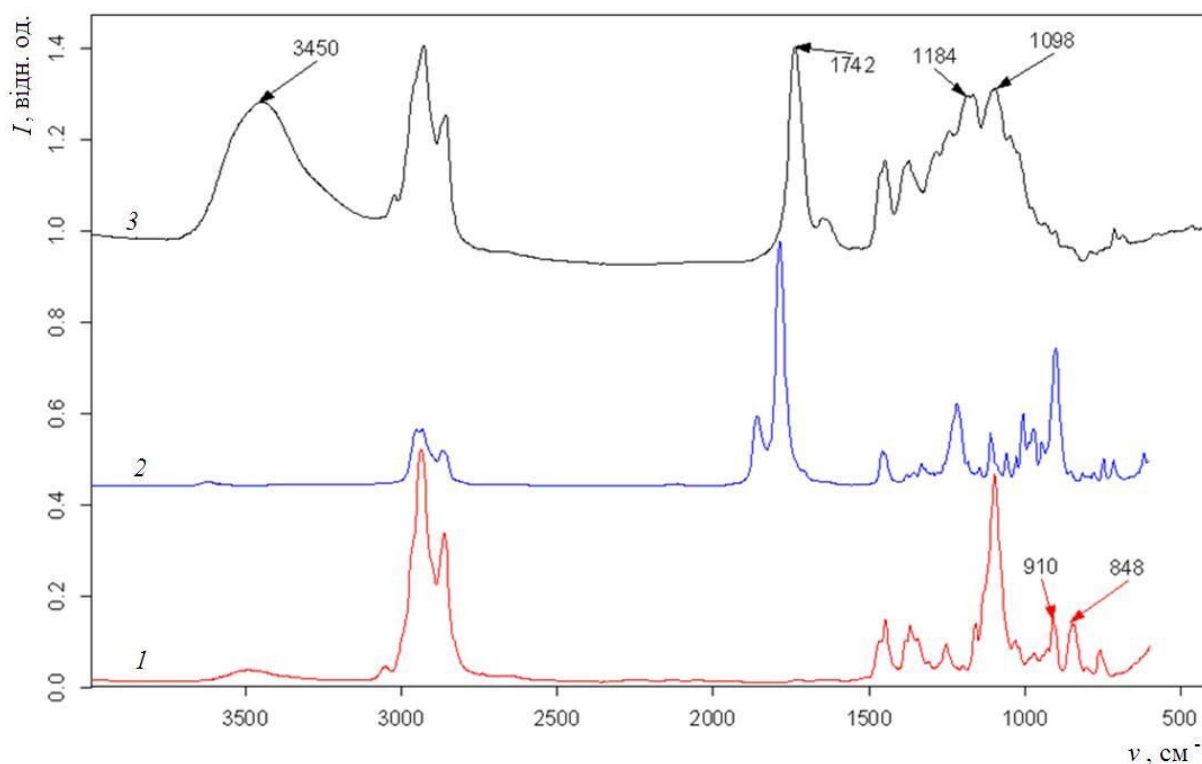


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних компонентів: 1 – епоксидна смола (дігліцидиловий етер дициклогексилпропану), 2 – твердник (ізо-метилтетрагідрофталевий ангідрид), 3 – продукт реакції – епоксидний полімер

ІЧ-спектр ангідридного твердника (рис. 1 (2)) описується двома смугами поглинання карбонільної групи С=О з положенням максимумів 1860 і 1790 см^{-1} , а також характерною смугою 1216 см^{-1} , яка властива валентним коливанням С–О одинарного зв'язку.

В процесі тверднення утворюється епоксидний полімер, в ІЧ-спектрі якого відсутні характерні смуги груп С–О–Н (3491 см^{-1}), епоксидної групи (910 і 848 см^{-1}) смоли й

ангидриду (1860 і 1790 см^{-1}) (рис. 1 (3)). Це є доказом розкриття епоксидного й ангидридного циклів і подальшої їх взаємодії.

В ІЧ-спектрі з'являються нові смуги, що відповідають за валентні коливання вторинних ОН-груп – симетрична крива з максимумом 3450 см^{-1} , з'явився пік 3023 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням СН-груп при подвійному зв'язку $=\text{C}-\text{H}$, а також естерна група $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$, яка описується трьома зв'язками: $\text{C}=\text{O}$ (характерний пік 1742 см^{-1} з трьома додатковими смугами у вигляді «плечей»: 1653 , 1640 , 1630 см^{-1}), $\text{C}-\text{O}$ (1184 і 1167 см^{-1}), $\text{C}-\text{OR}_1$ (1022 , 1049 , 1098 см^{-1}). Естерна група є характерною для даного полімеру.

При додаванні полісилоксанових частинок до вихідної суміші (рис. 2 (2)) смуга поглинання ОН-груп (хвильове число $\nu = 3600-3300$ см^{-1}) стає більш симетричною зі зсувом максимуму поглинання до 3423 см^{-1} , що свідчить про те, що композит добре структурований – полісилоксанові частинки рівномірно розподілені в структурі композиту, водневі зв'язки групи $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ стали міцнішими.

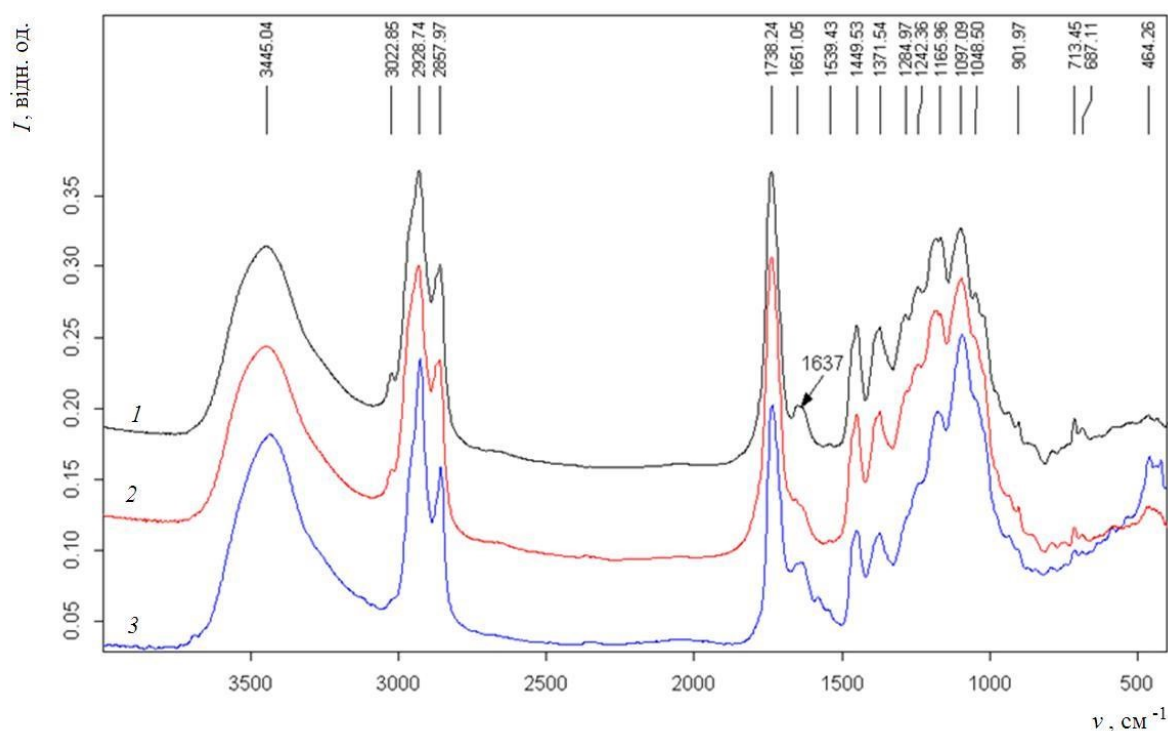


Рис. 2. ІЧ-спектри епоксидних композитів: 1 – вихідного епоксидного полімеру, 2 – з додаванням полісилоксанових частинок, 3 – з додаванням полісилоксанових частинок і графіту

В області $1800-1600$ см^{-1} профіль смуги зазнав змін: інтенсивність піків 1742 та 1653 см^{-1} практично не змінилась, проте зменшилась інтенсивність піку 1640 см^{-1} і значно зменшилась інтенсивність піку 1630 см^{-1} . Смуга 1184 см^{-1} не змінилася, а інтенсивність смуги 1167 см^{-1} дещо зросла. Смуги 1049 і 1098 см^{-1} не змістились, але їхня інтенсивність зменшилась. Можливо, це вказує на наявність у композиті додаткових взаємодій між компонентами полімерної матриці та функціональними групами полісилоксанових частинок, що підтверджується зникненням смуги 1022 см^{-1} , яка пов'язана з коливанням спиртової групи $\text{R}-\text{O}(\text{H})$.

При додаванні до вихідної суміші колоїдного графіту (рис. 3 (2)) в області 3600–3300 см^{-1} відбувається зсув смуги поглинання в область менших частот з 3450 до 3423 см^{-1} , вона стає більш асиметричною. Це викликано посиленням водневих зв'язків та збільшенням їхньої неоднорідності.

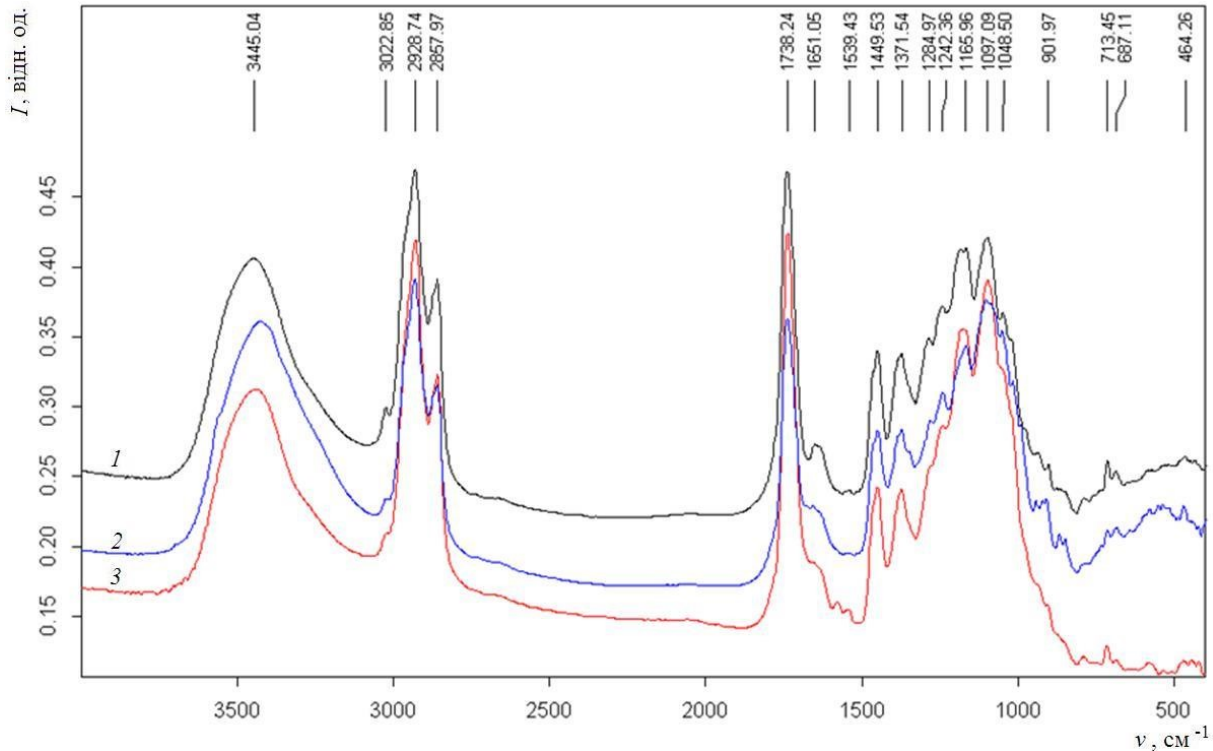


Рис. 3. ІЧ-спектри епоксидних композитів: 1 – вихідного епоксидного полімеру, 2 – з додаванням графіту, 3 – з додаванням полісилоксанових частинок і графіту

З'являються також додаткові піки 3392 і 3560 см^{-1} , що свідчить про формування нових водневих зв'язків. В області 1800–1600 см^{-1} фіксуються смуги, пов'язані з коливанням зв'язків функціональних груп RCOR, змінюється профіль смуги та з'являється новий пік 1678 см^{-1} , який пов'язаний з валентними коливаннями C=O-зв'язків. Пік 1653 см^{-1} зміщується до 1656 см^{-1} , що імовірно пов'язано з утворенням нових π -зв'язків з частинками графіту. В області 1300–1000 см^{-1} смуга 1167 см^{-1} не змінюється, а смуга 1184 см^{-1} зникає. Це пов'язано із взаємодією з графітом естерних груп. Пік 1098 см^{-1} зсувається до 1103 см^{-1} , що пов'язано зі зміною сили зв'язку груп C–O–C і C–O–H під впливом наповнювача, імовірно, за рахунок адсорбційної взаємодії.

При одночасному введенні полісилоксанових частинок і колоїдного графіту (рис. 3 (3)) до вихідної суміші в області 3600–3300 см^{-1} відбувається зсув смуги поглинання в область менших частот з 3450 до 3434 см^{-1} , при цьому вона залишається симетричною. Це свідчить про однорідність зв'язків O–H при певному їхньому посиленні. Інтенсивність піку 3023 см^{-1} значно зменшується. Це викликано тим, що зв'язки =C–H розкрились (внаслідок взаємодії компонентів системи в процесі тверднення), що підтверджується зменшенням інтенсивності смуги 1640 см^{-1} .

Змінюється профіль смуги $1750\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, яка характеризує естерну групу $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$: суттєво зменшилися інтенсивності піків 1653 та 1640 см^{-1} (зв'язок $\text{C}=\text{C}$), водночас з'явився новий пік 1670 см^{-1} . В основному, це викликано взаємодією графіту з групою $\text{C}=\text{O}$ за рахунок виникнення фізичних зв'язків. В області $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ відбуваються зміни в дублетній смузі (1184 і 1167 см^{-1}): пік 1167 см^{-1} не змінюється, інтенсивність піку 1184 см^{-1} зростає та з'являється плече з максимумом 1193 см^{-1} . Інтенсивність смуги $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (піки 1098 , 1049 , 1022 см^{-1}), яка відповідає валентним коливанням $\text{C}-\text{OR}$, зменшується за рахунок утворення зв'язків з полісилоксановими частинками.

Спектральні дані є потужним джерелом інформації про зміни, які відбуваються з композиційним матеріалом не тільки в процесі одержання, а й під час його експлуатації, коли ті чи інші функціональні групи зазнають перетворень, зникають, чи можна спостерігати появу нових типів зв'язків. Зокрема, під дією великих зсувних напружень у процесі холодного пластичного деформування, при якому контактний тиск досягає $3,2\text{ ГПа}$, в області $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ відбувається зсув смуги поглинання в область менших частот з 3450 до 3387 см^{-1} , вона стає більш симетричною (рис. 4 (2)). Це пояснюється збільшенням сили водневого зв'язку $\text{C}-\text{OH}$ -груп, їхньої однорідності та кількості. Інтенсивність піку 3023 см^{-1} зазнає подальшого зменшення, тобто відбувається розкриття $=\text{C}-\text{H}$ -зв'язків.

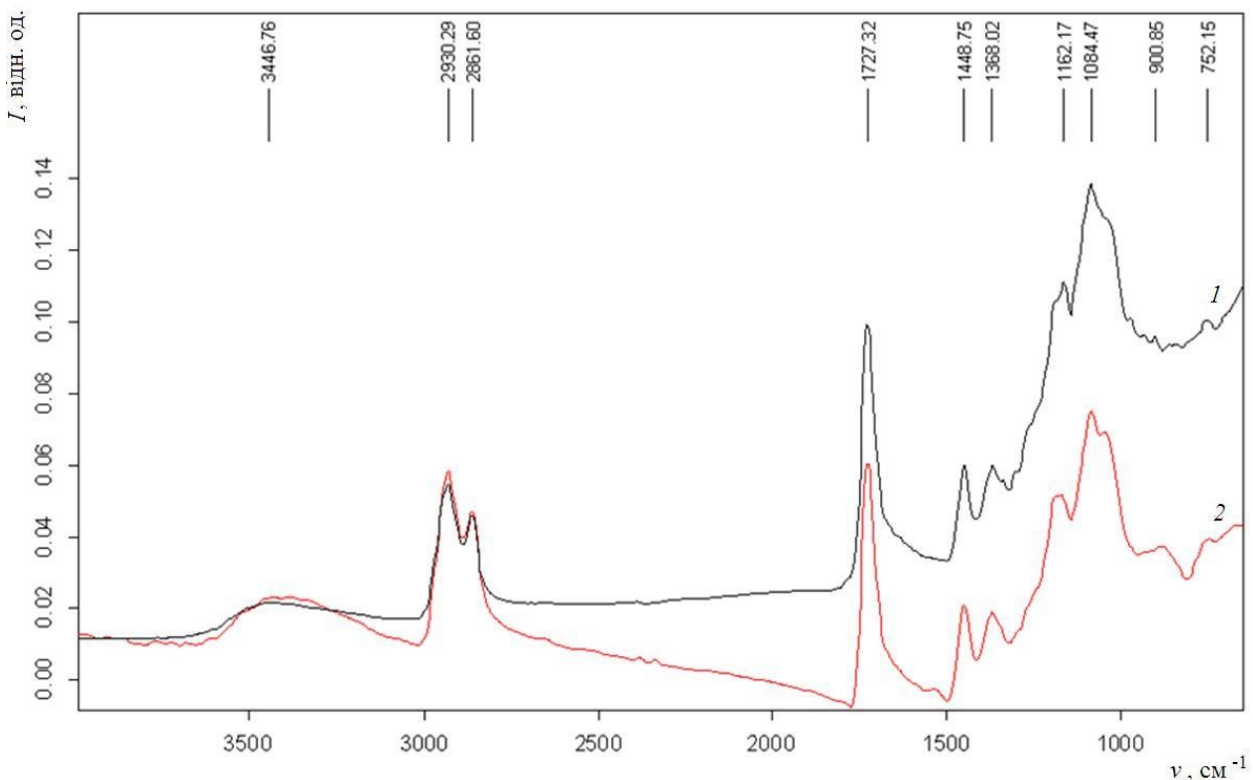


Рис. 4. ІЧ-спектр епоксидно-полісилоксанового нанокompозиту до (1) і після (2) пластичної деформації

В області $3000\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ (валентні коливання $-\text{C}-\text{H}$ -зв'язку, пов'язані з розтягуванням та стисненням полімерного ланцюга) змін не зафіксовано. В області $1490\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, яка відповідає деформаційним коливанням $\text{C}-\text{H}$, змін також не зафіксовано. Це свідчить про те, що після пластичної деформації не відбувається деструкції по цих групах

полімерного ланцюга. Практично не спостерігаються і зміни в інтенсивності та положенні смуги з піком 1742 см^{-1} , яка характеризує естерну групу $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$. Все це вказує на відсутність хімічної та фізичної деструкції функціональних груп, що є основою полімерних ланцюгів матриці композиту.

В першому дублеті ($1184, 1167\text{ см}^{-1}$) профіль смуг змінюється, імовірно, за рахунок утворення додаткових поверхневих зв'язків з титаном. Відбувається зростання інтенсивності смуги 1049 см^{-1} . Можливо, це пов'язано зі збільшенням кількості груп $\text{C}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}$ в зоні взаємодії з металом, тобто утворенням додаткових зв'язків $\text{C}-\text{O}\cdots\text{Ti}$, $\text{Si}-\text{O}\cdots\text{Ti}$. Крім того, з'являється слабка смуга з піком 880 см^{-1} , яка може бути пов'язана зі зв'язком $\text{Si}-\text{O}\cdots\text{Ti}$.

Висновки

1. В процесі тверднення утворюється епоксидний полімер, в ІЧ-спектрі якого з'являються нові смуги, що відповідають за валентні коливання вторинних ОН-груп, валентні коливання СН-груп при подвійному зв'язку $=\text{C}-\text{H}$, а також з'являється естерна група $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$, яка описується трьома зв'язками: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{OR}_1$. Естерна група є характерною для даного полімеру.

2. При додаванні полісилоксанових частинок, які рівномірно розподіляються в структурі композиту, водневі зв'язки групи $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ стають міцнішими. Це вказує на наявність у композиті додаткових взаємодій між компонентами полімерної матриці та функціональними групами полісилоксанових частинок.

3. При додаванні колоїдного графіту формуються нові водневі зв'язки, неоднорідні за своєю силою, що призводить до послаблення однорідності упаковки ланцюгів матриці. Взаємодія з графітом естерних груп змінює сили зв'язку груп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ і $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.

4. При одночасному введенні полісилоксанових частинок і колоїдного графіту відбувається посилення зв'язків $\text{O}-\text{H}$ і покращення їхньої однорідності. Зв'язки $=\text{C}-\text{H}$ розкриваються внаслідок взаємодії компонентів системи в процесі тверднення. Відбувається взаємодія графіту з групою $\text{C}=\text{O}$ за рахунок виникнення фізичних зв'язків. Кількість груп $\text{C}-\text{OR}$ зменшується за рахунок утворення зв'язків з полісилоксановими частинками.

5. Внаслідок пластичної деформації не відбувається хімічної чи фізичної деструкції полімерних ланцюгів композиту, проте спостерігається перерозподіл водневих зв'язків в його структурі і фізичних зв'язків з наповнювачем, а також збільшується кількість зв'язків, які відповідають за адгезію до поверхні титану.

Приведены результаты исследований методом ИК-спектроскопии изменения химического строения и природы химических связей эпоксидно-полисилоксанового нанокompозита с повышенной адгезией к титановым сплавам. Показано, что в результате пластической деформации не происходит химической или физической деструкции полимерных цепей композита, однако наблюдается перераспределение водородных связей в его структуре и физических связей с наполнителем, а также увеличивается количество связей, которые отвечают за адгезию к поверхности титана.

Ключевые слова: эпоксидно-полисилоксановый нанокompозит, ИК-спектроскопия, структура, твердая смазка для холодного пластического деформирования, адгезия.

V. S. Havrylova, E. O. Pashchenko, S. V. Zhyltsova, S. M. Ostapiuk
**INVESTIGATION OF THE FORMATION OF THE EPOXY-POLYSILOXANE
NANOCOMPOSIT STRUCTURE BY THE INFRARED SPECTROSCOPY METHOD**

The results of a study of the chemical structure changes and the nature of the chemical bonds of the epoxy-polysiloxane nanocomposite with enhanced adhesion to titanium alloys with the introduction of particles of a modifying additive and highly disperse antifriction filler, and also under the action of large shear stresses during the cold plastic deformation are presented. These studies were carried out by IR spectroscopy. It is shown that the chemical or physical destruction of polymer chains of the composite does not occur due to the action of plastic deformation. However, redistribution of hydrogen bonds in its structure and physical bonds with the filler is observed. The number of bonds that are responsible for adhesion to the titanium surface is increasing.

Key words: epoxy-polysiloxane nanocomposite, IR spectroscopy, structure, solid lubricant for cold plastic deformation, adhesion.

Література

1. Розенберг О. А. Механика взаимодействия инструмента с изделием при деформирующем протягивании. – К.: Наук. думка, 1981. – 288 с.
2. Вязкоупругие свойства антифрикционной твердой смазки для холодного пластического деформирования титановых сплавов / В. С. Гаврилова, С. В. Жильцова, Н. В. Бабкина и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2017. – Вып. 20. – С. 543–550.
3. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
4. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: Физматлит, 2001. – 566 с.

Надійшла 04.07.18

References

1. Rozenberg, O. A. (1981). *Mekhanika vzaimodeistviia instrumenta s izdeliem pri deformiruiushchem protiagivanii [Mechanics of tool-product interaction with deforming broaching]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Havrylova, V. S., Zhyltsova, S.V., Babkina N. V., et al. (2017). Viazkouprugie svoistva antifriktsionnoi tverdoi smazki dlia kholodnogo plasticheskogo deformirovaniia titanovykh splavov [Viscoelastic properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiiia ego izgotovleniia i primeneniia. – Rock cutting and metalworking tools - machinery and technology of its production and application, Vol. 20, 543–550* [in Russian].
3. Nakanasi, K. (1965). *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenii [Infrared spectra and structure of organic compounds]*. Moscow: Mir [in Russian].
4. Kuptsov, A. Kh., Zhizhin, G. N. (2001). *Fur'e-spektry kombinatsionnogo rasseianiia i infrakrasnogo pogloshcheniia polimerov. Spravochnik [Fourier spectra of Raman scattering and infrared absorption of polymers. Directory]*. Moscow: Fizmatlit [in Russian].