

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ З МІНЕРАЛЬНИМИ ЧАСТКАМИ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Редько О.І.,

Луцький національний технічний університет

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено механізм міжфазової взаємодії при структуроутворенні матеріалів, наповнених дисперсними частками різної фізичної природи. Показано, що рівень міжфазової взаємодії визначається активністю макроланцюгів епоксидного олігомера та кількістю активних центрів на поверхні часток дисперсного наповнювача.

Ключові слова: композитні матеріали, матриця, дисперсні наповнювачі.

Постановка проблеми. Застосування композитних матеріалів (КМ) на епоксидній основі у різних галузях промисловості і машинобудування зумовлено широким спектром поліпшених властивостей таких композитів, зокрема – фізико-механічних, теплофізичних і діелектричних, що забезпечує підвищення їх експлуатаційних характеристик під впливом агресивних середовищ, знакозмінних навантажень та значного градієнта температур [1]. Відомо, що експлуатаційні характеристики КМ визначаються взаємодією на межі поділу фаз «олігомер – дисперсний наповнювач» у процесі структуроутворення епоксикомпозитів [2, 3]. Тому дослідження перебігу процесів міжфазової взаємодії, а також виникнення хімічних і фізичних зв'язків між активними центрами на поверхні дисперсних часток і макромолекулами епоксидного зв'язувача є актуальним і важливим з наукової і практичної точок зору.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. При розробленні систем з керованими властивостями необхідно раціонально поєднувати властивості матриці, інгредієнтів систем та технологічні режими формування епоксикомпозитних матеріалів. У літературі є відомості стосовно впливу фізичної природи дисперсних часток на формування структури композитів [4-7]. При цьому важливими є питання впливу активності мінеральних часток на адгезійну міжфазову взаємодію, а, отже, і когезійні властивості епоксикомпозитів. Однак, такі важливі моменти, як властивості КМ, фізико-хімічна взаємодія часток наповнювача з макромолекулами олігомера нині ще не достатньо вивчені, відсутній єдиний науково-обґрунтований підхід до оцінки різних методів їх отримання [8, 9]. Виходячи з цього, доцільним є дослідження взаємодії на межі поділу фаз «олігомер – дисперсний наповнювач» методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, що дозволить проаналізувати і кількісно оцінити види та інтенсивність міжфазових зв'язків у розроблених матеріалах.

Мета роботи – дослідити структуру композитів та встановити механізм утворення хімічних зв'язків при формуванні матеріалів, наповнених мінеральними частками різної фізичної природи.

Композити формували за такою технологією: дозування компонентів, суміщення пластифікатора та епоксидної смоли ЕД-20, термооброблення суміші протягом часу $\tau=4,0\pm 0,1$ год при температурі $T=393\pm 2$ К, суміщення часток і зв'язувача, введення твердника ПЕПА, затверджування композиції за експериментально встановленим режимом: формування зразків та їх витримка протягом 2-х год при температурі $T=293\pm 2$ К, нагрівання зі швидкістю 3 град/хв до температури $T=393\pm 2$ К, витримка протягом часу $\tau=2,0\pm 0,05$ год, охолодження до температури $T=293\pm 2$ К. Далі зразки витримували протягом часу $\tau=60$ год на повітрі при температурі $T=293\pm 2$ К з наступним проведенням випробувань.

Для визначення природи хімічних зв'язків, які виникають при структуроутворенні епоксидної матриці, використано метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри досліджували на спектрофотометрі марки «Spekord M80» у області частот $200\dots 4000$ cm^{-1} двопробним методом у відбитому світлі. ІЧ-спектри знімали за двома методами. За першим методом досліджували поглинання інфрачервоних променів рідкими зразками, які знаходились між двома підкладками, спресованими з KBr. За другою методикою аналізували ІЧ-спектри зшитої матриці і композитів. Матеріал подрібнювали, перемішували з порошком KBr, а далі формували зразки з розміром $26\times 5\times 2$ мм при співвідношенні: КМ – 1 мг, KBr – 300 мг. Для оцінювання відносного вмісту у матеріалі функціональних груп або груп атомів застосували метод «внутрішнього стандарту», тобто відношення інтенсивностей поглинання двох смуг, виражене у значеннях оптичної густини [4]. Як внутрішній стандарт використано смугу поглинання (-CH-NH₂-) групи при хвильовому числі $\nu = 1180$ cm^{-1} , яка характеризується сталими параметрами інтенсивності для усіх досліджуваних зразків.

Обговорення експериментальних результатів дослідження. Розшифровували ІЧ-спектри за методиками, описаними у працях [4, 8]. При розшифруванні спектрів враховували хімічний склад макромолекул епоксидного олігомера ЕД-20, пластифікатора ДБФ і твердника ПЕПА.

Аналіз ІЧ-спектрів епоксидного олігомера ЕД-20 виявив існування широкого спектру смуг поглинання, які характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп та сегментів макромолекул (рис. 1). Зокрема, смуги поглинання, характерні для валентних коливань груп -CH₂-, виявлено при частотах $\nu = 500$ cm^{-1} і $\nu = 574$ cm^{-1} . Смуги середньої інтенсивності, характерні для валентних коливань -C-H-груп, виявлено при хвильових числах 1302 і 1890 cm^{-1} , а для маятникових коливань цих же груп – при 640 і 772 cm^{-1} . Присутні смуги поглинання з різною відотною інтенсивністю епоксидних груп при частотах 844, 2068 і 2130 cm^{-1} .

Слід звернути увагу на широку смугу поглинання у області частот $2812\dots 3060$ cm^{-1} з максимумом при $\nu = 2976$ cm^{-1} . Вона є результатом накладання кількох смуг, максимумами яких виявлено при частотах 3056, 2928, 2872 і 2812 cm^{-1} . Наявність у комплексі такого спектру накладання смуг свідчить про валентні коливання у макромолекулах епоксидного олігомера -C-H₂-, -C-H-груп, метилового радикалу (-CH₃-C-) і -ОН-груп. Також про

валентні коливання $-C-H_2-$, $-C-H$ -груп і метилового радикалу ($-CH_3-C-$) можна стверджувати за наявністю смуг при частотах $\nu = 2540 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu = 2812 \text{ cm}^{-1}$. У ІЧ-спектрі накладаються смуги сильної інтенсивності при частотах $\nu = 1132 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu = 1190 \text{ cm}^{-1}$, які характерні для валентних коливань $C-O-$, $-C-C-$ зв'язків та коливань $=C=C=$ бензольних кілець.

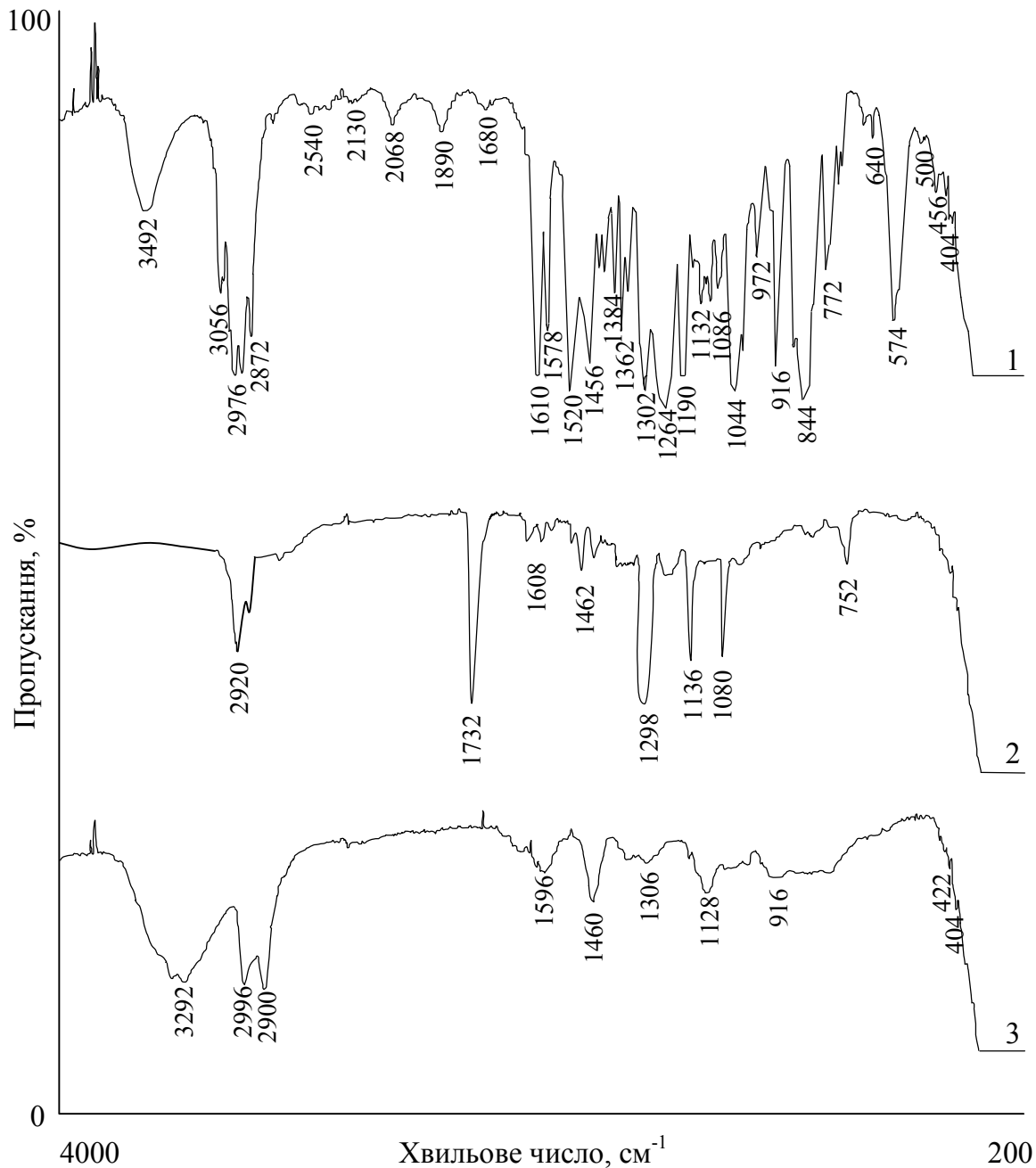


Рисунок 1 – ІЧ-спектри компонентів епоксидного зв'язувача: 1 – епоксидний діановий олігомер; 2 – пластифікатор ДБФ; 3 – твердник ПЕПА.

Аналіз ІЧ-спектрів пластифікатора ДБФ дозволив виявити смугу поглинання при частоті $\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$, яка з'являється внаслідок валентних коливань $-CH_2-$ -груп. Смуги високої інтенсивності, характерні для валентних коливань $-C-H$ -груп, виявлено при хвильовому числі $\nu = 1298 \text{ cm}^{-1}$, а для маятникових коливань цих же груп – при 752 cm^{-1} . Характеристичні смуги поглинання при частотах $\nu = 1462$ і $\nu = 1608 \text{ cm}^{-1}$ відповідають валентним

коливанням $-\text{CH}_3-\text{C}-$ і $-\text{CH}-$ груп і коливання $-\text{C}-\text{C}-$ зв'язків (1608 cm^{-1}). Крім того, смуга при частоті $\nu = 1080 \text{ cm}^{-1}$ відповідає за валентні коливання ($-\text{CH}-\text{OH}-$) груп, смуга при частоті $\nu = 1136 \text{ cm}^{-1}$ – за валентні коливання ($-\text{C}-\text{O}-$) і ($-\text{C}-\text{C}-$) зв'язків, а смуга при частоті $\nu = 1732 \text{ cm}^{-1}$ – за валентні коливання $-\text{C}-\text{C}-$ і $-\text{C}-\text{O}-$ зв'язків.

При аналізі ІЧ-спектрів твердника ПЕПА виявлено смугу при $\nu = 2996 \text{ cm}^{-1}$, яка з'являється внаслідок валентних коливань $-\text{CH}_2-$ груп. Характеристичні смуги поглинання при частотах $\nu = 3292$ і $\nu = 1306 \text{ cm}^{-1}$ відповідають валентним коливанням $-\text{CH}-$ групи. Крім того, при частотах $\nu = 1596 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu = 1128 \text{ cm}^{-1}$ виявлено смуги середньої інтенсивності, які характерні для валентних коливань реакційно здатних $-\text{CN}-$ груп. На ІЧ-спектрах твердника у області хвильових чисел $820 \dots 988 \text{ cm}^{-1}$ формується складний спектр набору смуг поглинання, який відповідає маятниковим коливанням $\text{NH}-$ і $-\text{CH}-$ груп, а також валентним коливанням $-\text{C}-\text{C}-$ і $-\text{CN}-$ зв'язків.

На наступному етапі проводили порівняльний аналіз ІЧ-спектрів епоксидного олігомера, пластифікатора, твердника і зшитої матриці. У матриці з'являється смуга поглинання при хвильовому числі 828 cm^{-1} , що відноситься до маятникових коливань $-\text{NH}-$ груп. Можна стверджувати, що відбувається руйнування епоксидних груп і конверсія активних радикалів з утворенням $-\text{NH}-$ зв'язків. Крім того, після зшивання зв'язувача зникає смуга поглинання (для епоксидного олігомера) при $\nu = 1044 \text{ cm}^{-1}$ (коливання бензольного кільця + ($-\text{C}-\text{O}-$) валентні коливання), а виникає смуга поглинання при $\nu = 1036 \text{ cm}^{-1}$. Це свідчить про руйнування $-\text{CH}-$ або $-\text{CH}_2-$ зв'язків і формування нових $-\text{C}-\text{N}-$ зв'язків. На ІЧ-спектрі епоксидного олігомера зустрічається смуга поглинання при хвильовому числі 1190 cm^{-1} , яка відповідає за валентні коливання $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}-\text{C}-$ груп і коливання зв'язків у бензольному кільці. При аналізі ІЧ-спектрів матриці її не виявлено, однак встановлено існування характеристичної смуги поглинання при частоті $\nu = 1180 \text{ cm}^{-1}$. Це можна пояснити тим, що при зшиванні руйнуються $-\text{C}-\text{O}-$ і $-\text{C}-\text{C}-$ зв'язки між основним макроланцюгом і боковими групами молекул, а також відбувається розкриття деяких бензольних кілець, внаслідок чого утворюються первинні ($-\text{CH}-\text{NH}_2-$) і вторинні ($-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$) аміни. Наведений порівняльний аналіз підтверджує перебіг процесів розкриття кінцевих епоксидних груп з утворенням тривимірної сітки полімера.

На наступному етапі методом ІЧ-спектроскопії досліджували механізм утворення хімічних зв'язків у КМ, наповнених мінеральними частками при вмісті 50 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера ЕД-20. Аналіз ІЧ-спектрів КМ, наповнених дисперсними частками, дозволяє стверджувати про наявність активної взаємодії з утворенням хімічних зв'язків між зв'язувачем та наповнювачами. Показано, що введення в епоксидний олігомер часток забезпечує помітне зменшення інтенсивності смуги поглинання гідроксильної групи та зміщення її максимуму у бік менших хвильових чисел. При зшиванні зразків ширина смуги і її інтенсивність значно

зменшуються, що зумовлено взаємодією цих груп з активними центрами на поверхні наповнювачів.

Аналіз ІЧ-спектрів полімерних композицій, наповнених частками SiC і фериту, свідчить, що введення часток SiC зумовлює зміщення карбонільної групи мономера у область низьких хвильових чисел на 13 см^{-1} . У спектрі композицій, наповнених ЗМ також спостерігали зміщення смуги поглинання групи $\text{C} = \text{O}$ при частоті 1858 см^{-1} на 26 см^{-1} та зменшення інтенсивності смуг поглинання гідроксильних і епоксидних груп. Після тверднення матеріалу з'являється нова смуга поглинання з максимумом при хвильовому числі 1116 см^{-1} , що свідчить про виникнення взаємодії між активними центрами на поверхні наповнювача і олігомером. Встановлено, що введення часток ЗМ зумовлює активну взаємодію зв'язувача з наповнювачем одночасно за кількома групами. Внаслідок цього підвищується ступінь зшивання матриці та когезійна міцність КМ, що підтверджено результатами досліджень теплофізичних і фізико-механічних властивостей епоксикомпозитів.

На ІЧ-спектрах полімерних композицій з наповнювачем КШ спостерігали зміщення смуги поглинання гідроксильної групи при хвильовому числі 3760 см^{-1} на 10 см^{-1} . Зменшення інтенсивності смуги поглинання групи $\text{C} = \text{O}$ та зміщення хвильових чисел коливань груп $-\text{CH}_2-$ і $\text{C}-\text{O}$ у низькочастотну область охоплює подвійний зв'язок.

З метою визначення ступеня зшивання матриці при зшиванні КМ проводили кількісний аналіз відносної оптичної густини смуг поглинання спектрів композитів на основі пластифікованої епоксидної матриці. Як внутрішній стандарт використано смугу поглинання ($-\text{CH}-\text{NH}_2-$) при частоті $\nu = 1180\text{ см}^{-1}$, яка характеризується сталими параметрами інтенсивності для усіх досліджуваних зразків. Встановлено, що відносна інтенсивність смуг поглинання у ІЧ-спектрах композитів зменшується відносно матриці, причому для матеріалів з активними частками ЗМ і КШ зменшення інтенсивності є суттєвішим (табл. 1). Це пов'язано зі збільшенням когезійної міцності КМ за рахунок фізичного і хімічного зшивання макромолекул зв'язуючого з частками наповнювачів.

Таблиця 1 – Зміна відносної оптичної густини D/D_{1180} смуг поглинання у ІЧ-спектрах КМ на основі пластифікованої епоксидної матриці ЕД-20

Смуга поглинання, $\nu, \text{ см}^{-1}$	Наповнювач			
	Матриця	ЗМ	КШ	SiC
1180	2,43	1,18	1,56	2,14
1248	3,14	2,23	2,17	3,05
1376	1,28	1,26	1,34	1,12
1510	3,16	2,07	1,87	3,13
1608	2,14	0,12	1,61	1,35
2968	1,86	1,32	1,28	1,76

Отже, інтенсивне зшивання полімерної матриці відбувається у поверхневих шарах КМ внаслідок взаємодії карбонільних і гідроксильних груп зв'язувача з активними центрами на поверхні часток, а також за рахунок взаємодії макромолекул епоксидного олігомера та пластифікатора з групами =NH-твердника. Зміна інтенсивності та зміщення смуг поглинання при введенні дисперсних часток наповнювачів можна пояснити утворенням на межі поділу фаз «наповнювач-матриця» хімічних і фізичних зв'язків, що поліпшує фізико-механічні та теплофізичні властивості КМ.

Висновки. Отже, використовуючи метод ІЧ-спектроскопії для аналізу структури епоксикомпозитів досліджено взаємодію на межі поділу фаз «пластифікований епоксидний олігомер – дисперсний наповнювач». На основі аналізу ІЧ-спектрів компонентів епоксидного зв'язувача і матриці встановлено формування фізичних і хімічних зв'язків при зшиванні пластифікованого матеріалу. Показано, що введення у зв'язувач дисперсних часток забезпечує збільшення ступеня зшивання матриці, свідченням чого є зменшення інтенсивності смуг поглинання при частотах $\nu = 1180, 1248, 1376, 1510, 1608$ і 2968 см^{-1} . Доведено, що найвищим ступенем зшивання серед усіх досліджуваних матеріалів характеризуються композити, наповнені частками зольних мікросфер. Інтенсивність смуг поглинання для гідроксильних і епоксидних груп у таких композитах, порівняно з матрицею і матеріалами, які містять частки коричневого шламу і карбиду кремнію, є найменшими.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kal'ba E. M. Adhesion strength of polymer-containing protective coatings / E. M. Kal'ba, A. V. Buketov, P. P. Savchuk and S. M. Holotenko // Materials Science. Chemistry and Materials Science. – New York. – Volume 35, Number 1/January. – 1999. – P. 125-128.
2. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / П. Д. Стухляк, А. В. Букетов, І. Г. Добротвор. – Тернопіль : Збруч, 2008. – 208 с.
3. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням / П. Д. Стухляк, А. В. Букетов. – Тернопіль : Збруч, 2009. – 237 с.
4. Семенович Г. Н. ИК и ЯМР-спектроскопия полимеров / Г. Н. Семенович, Т. С. Храмова : справочник по физической химии полимеров. – К. :Техніка, 1985. – Т.3. – 284 с.
5. Ковальчук Є. ІЧ-спектроскопічне дослідження структури синтезованого полі акрилонітрилу / Є. Ковальчук, Б. Остапович, З. Турик // Вісник Львівського університету. Серія «Хімія». – 2003. – Вип. 43. – С. 214-219.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М. :Мир, 1971. – 318 с.

7. Литвин Б. Л. Фізичні методи дослідження органічних речовин / Б. Л. Литвин, А. Л. Романюк. – Івано-Франківськ : Прикарпат. ун-т ім. В. Стефаника, 2003. – 117 с.

8. Рабек Я. Р. Экспериментальные методы в химии полимеров : [пер. с англ. под ред. В. В. Коршака] / Я. Р. Рабек. – М. : Мир, 1983. – Ч.1. – 384 с.

9. Сіренко О. Г. Рослинні оливи як мастильні матеріали для металевих поверхонь: ІЧ-спектральний аналіз ріпакової олії, олії горшків карпатського та сибірського кедру / О. Г. Сіренко, Н. І. Джуренко, О. В. Кузишин, О. В. Шийчук, Г. О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, № 2. – С. 394-406.

Редько О.И. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Методом ИК-спектроскопии установлено механизм межфазового взаимодействия при структурообразовании материалов, наполненных дисперсными частицами различной физической природы. Показано, что уровень межфазового взаимодействия регулируется активностью макроцепей эпоксидного олигомера и количеством активных центров на поверхности частиц дисперсного наполнителя.

Ключевые слова: композитные материалы, матрица, дисперсные наполнители.

Redko O.I. THERMALPHYSIC PROPERTIES OF EPOXYCOMPOSITES FILLED WITH MINERAL WASTE OF INDUSTRIAL PRODUCTION

Interphase interaction mechanism of structure formation in materials, filled with dispersed particles of different physical nature is established by using the method of infrared spectroscopy. The level of interphase interaction is shown to be regulated by the activity of macrochains of epoxy oligomers and the number of active centers on the surface of particles of dispersed filler.

Key words: composite materials, matrix, dispersed fillers.