

УДК 678.83:543.42

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С ПРИСТАВКОЙ НПВО ДЛЯ АНАЛИЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА С-1

Яковичин Л. А., Ткаченко Э. В., Толстенко Ю. В.

*ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: chemsevntu@rambler.ru*

Показана возможность использования метода ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для анализа композиционных материалов на основе фенилона С-1. Показано, что в наибольшей степени образование водородных связей подтверждается в композите, включающем 10 масс. % аримида-Т.

Ключевые слова: полимерные композиты, фенилон С-1, ариמיד-Т, ИК-Фурье-спектроскопия с приставкой НПВО.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие различных областей техники требует разработки новых конструкционных материалов на основе полимеров, обладающих высокими значениями прочностных и антифрикционных свойств в широком интервале температур. Одним из представителей такого класса полимеров является фенилон С-1 (поли-*m,n*-фениленизофталамид; рис. 1) [1]. Для фенилона С-1 характерна высокая температура плавления (320–330 °С), он обладает стойкостью к длительному тепловому (при 220–250 °С) и атмосферному старению, повышенной радиационной и химической стойкостью [1].

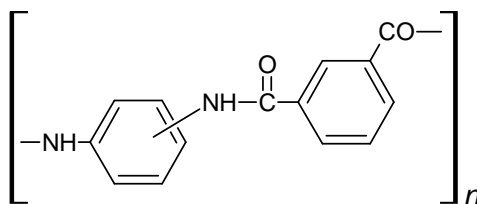


Рис. 1. Строение фенилона С-1.

Несмотря на то, что фенилон С-1 имеет достаточно высокие показатели физико-химических и антифрикционных свойств, в ряде работ [2–4] предпринята

попытка направленного регулирования его свойств путем введения термостойких волокон (фенилон, лола, сульфон-Т и др.).

Одним из главных условий получения полимерных композиционных материалов является монолитность образцов. Хорошее смачивание поверхности волокна связующим, адгезия и адсорбция на границе раздела полимер – волокно являются необходимыми условиями получения композиционных материалов с волокнистым армирующим наполнителем. Интенсивность межфазного взаимодействия играет важную роль в формировании свойств полимерных композиционных материалах [5, 6].

Ранее в работах [7, 8] была проведена оценка межфазных взаимодействий в граничных слоях композитов на основе фенилона С-1, наполненных волокнами ариמיד-Т (рис. 2), используя теплофизические характеристики (скачок удельной теплоемкости), на основании которых были рассчитаны доля макромолекул, перешедших в граничные слои, и его толщина.

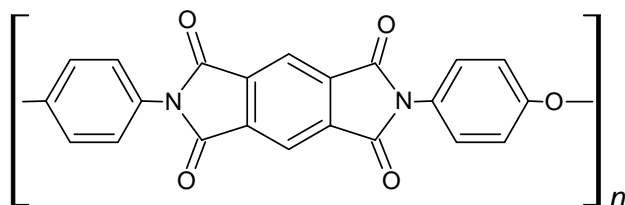


Рис. 2. Строение аримида-Т.

Для анализа полимеров и композиционных материалов на их основе широко используют ИК-спектроскопию [9]. Она является одним из наиболее частотно используемых неразрушающих физических методов. ИК-спектроскопия позволяет подтвердить факт межмолекулярного взаимодействия веществ и выявить функциональные группы в их молекулах, ответственных за связывание [10]. Традиционно ИК-спектры полимеров и композитов получают для образцов, запрессованных в таблетки КВг [9]. В последнее время получила распространение ИК-Фурье-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [11]. ИК-спектроскопии с приставкой НПВО хорошо себя показала для идентификации веществ и для анализа их межмолекулярных взаимодействий [12]. Приставка НПВО дает возможность проводить анализ без специальной пробоподготовки, что существенно ускоряет исследование.

В настоящей работе показана возможность использования ИК-Фурье-спектроскопии с приставкой НПВО для анализа композиционных материалов на основе фенилона С-1 для подтверждения межмолекулярных взаимодействий при формировании межфазных слоев, образующихся при смешении и переработке композиций на основе фенилона С-1.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Фенилон С-1 получают поликонденсацией 75 масс. % *m*-фенилендиамин, 25 масс. % *n*-фенилендиамин и 100 масс. % дихлорангидрида изофталевой кислоты [13].

В качестве наполнителя использовали термостойкое полиимидное волокно марки аримид-Т (ТУ 6-06-И133-85), добавляемое в полиамидную матрицу фенилон С-1 (ТУ 6-05-101-71) в количестве 5, 10, 15 и 20 масс. %. Пресс-композиции из указанных компонентов готовили во вращающемся электромагнитном поле (0,12 Тл) в присутствии ферромагнитных частиц в течение 10 секунд. Известно, что высокая вязкость и низкая текучесть расплавов фенилона С-1 является существенным препятствием при переработке составов в изделия методами экструзии и литьем под давлением [14]. В связи с этим, переработку составов проводили методом компрессионного прессования при следующих режимах: выдержка без давления: $\tau = 10$ мин, $T = 598$ К; выдержка под давлением $P = 55$ МПа; $\tau = 5$ мин; $T = 598$ К; охлаждение под давлением до $T = 543$ К; извлечение из пресс-формы.

ИК-спектры сняты с твердых образцов на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 (СИМЕКС, Россия) с универсальной оптической приставкой НПВО-А (нарушенного полного внутреннего отражения) с алмазным элементом и встроенным мини-монитором (верхнее расположение образца) в области $4000\text{--}550\text{ см}^{-1}$ (спектральное разрешение 4 см^{-1} ; 50 сканов). Для работы с ИК-спектрометром ФТ-801 использовали программу ZaiR 3.5 (СИМЕКС, Россия).

ИК-спектр фенилона С-1 ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3259 (NH), 3050 (NH), 2915 (CH), 2679 (CH), 1658 (C=O, амид I), 1649 (C=O, амид I), 1642 (C=O, амид I), 1632 (C=O, амид I), 1600 (C=C_{Ar}), 1545 (NH, CN, амид II), 1530 (NH, CN, амид II), 1513 (C=C_{Ar}), 1504 (C=C_{Ar}), 1485 (C=C_{Ar}), 1477 (C=C_{Ar}), 1470 (C=C_{Ar}), 1453 (C=C_{Ar}), 1441 (C=C_{Ar}), 1433 (C=C_{Ar}), 1403 (C=C_{Ar}), 1301 (NH, амид III), 1234 (NH, амид III), 1163 (CH_{Ar}), 1071 (CH_{Ar}), 998 (CH_{Ar}), 919 (CH_{Ar}), 865 (CH_{Ar}), 826 (CH_{Ar}), 817 (CH_{Ar}), 778 (CH_{Ar}), 770 (CH_{Ar}), 756 (CH_{Ar}), 719 (NH, амид V), 683 (CH_{Ar}), 677 (CH_{Ar}), 648 (CH_{Ar}), 603 (CH_{Ar}), 571 (CH_{Ar}).

ИК-спектр композита фенилона С-1 и 5 масс. % аримид-Т ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3249 (NH), 3053 (NH), 2917 (CH), 2859 (CH), 1723 (C=O, имид), 1710 (C=O, имид), 1656 (C=O, амид I), 1648 (C=O, амид I), 1640 (C=O, амид I), 1631 (C=O, амид I), 1602 (C=C_{Ar}), 1545 (NH, CN, амид II), 1529 (NH, CN, амид II), 1511 (C=C_{Ar}), 1501 (C=C_{Ar}), 1485 (C=C_{Ar}), 1476 (C=C_{Ar}), 1468 (C=C_{Ar}), 1451 (C=C_{Ar}), 1433 (C=C_{Ar}), 1406 (C=C_{Ar}), 1399 (C=C_{Ar}), 1380 (CN, имид), 1364 (CN, имид), 1340 (CH_{Ar}), 1316 (CH_{Ar}), 1302 (NH, амид III), 1234 (NH, амид III), 1164 (CH_{Ar}), 1110 (C–O–C), 1084 (C–O–C), 1075 (CH_{Ar}, C–O–C), 998 (CH_{Ar}), 918 (CH_{Ar}), 868 (CH_{Ar}), 817 (CH_{Ar}), 779 (CH_{Ar}), 719 (NH, амид V), 683 (CH_{Ar}), 676 (CH_{Ar}), 649 (CH_{Ar}), 603 (CH_{Ar}), 571 (CH_{Ar}).

ИК-спектр композита фенилона С-1 и 10 масс. % аримид-Т ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3247 (NH), 3042 (NH), 2919 (CH), 2853 (CH), 1723 (C=O, имид), 1713 (C=O, имид), 1657 (C=O, амид I), 1649 (C=O, амид I), 1642 (C=O, амид I), 1632 (C=O, амид I), 1601 (C=C_{Ar}), 1545 (NH, CN, амид II), 1530 (NH, CN, амид II), 1512 (C=C_{Ar}), 1502 (C=C_{Ar}), 1485 (C=C_{Ar}), 1478 (C=C_{Ar}), 1469 (C=C_{Ar}), 1452 (C=C_{Ar}), 1442 (C=C_{Ar}), 1433 (C=C_{Ar}), 1399 (C=C_{Ar}), 1379 (CN, имид), 1370 (CN, имид), 1339 (CH_{Ar}), 1302 (NH, амид III),

1232 (NH, амид III), 1163 (CH_{Ar}), 1110 (C–O–C), 1084 (C–O–C), 1077 (CH_{Ar}, C–O–C), 999 (CH_{Ar}), 920 (CH_{Ar}), 868 (CH_{Ar}), 818 (CH_{Ar}), 778 (CH_{Ar}), 719 (NH, амид V), 682 (CH_{Ar}), 677 (CH_{Ar}), 651 (CH_{Ar}), 603 (CH_{Ar}), 567 (CH_{Ar}).

ИК-спектр композита фенолона С-1 и 15 масс. % аримида-Г (ν, см⁻¹): 3262 (NH), 3068 (NH), 2915 (CH), 2855 (CH), 1723 (C=O, имид), 1710 (C=O, имид), 1658 (C=O, амид I), 1649 (C=O, амид I), 1641 (C=O, амид I), 1632 (C=O, амид I), 1602 (C=C_{Ar}), 1545 (NH, CN, амид II), 1530 (NH, CN, амид II), 1512 (C=C_{Ar}), 1502 (C=C_{Ar}), 1485 (C=C_{Ar}), 1477 (C=C_{Ar}), 1469 (C=C_{Ar}), 1450 (C=C_{Ar}), 1442 (C=C_{Ar}), 1433 (C=C_{Ar}), 1410 (C=C_{Ar}), 1399 (C=C_{Ar}), 1379 (CN, имид), 1370 (CN, имид), 1339 (CH_{Ar}), 1316 (CH_{Ar}), 1302 (NH, амид III), 1234 (NH, амид III), 1165 (CH_{Ar}), 1111 (C–O–C), 1084 (C–O–C), 1075 (CH_{Ar}, C–O–C), 999 (CH_{Ar}), 919 (CH_{Ar}), 865 (CH_{Ar}), 817 (CH_{Ar}), 779 (CH_{Ar}), 719 (NH, амид V), 683 (CH_{Ar}), 676 (CH_{Ar}), 650 (CH_{Ar}), 603 (CH_{Ar}), 573 (CH_{Ar}).

ИК-спектр композита фенолона С-1 и 20 масс. % аримида-Г (ν, см⁻¹): 3250 (NH), 3047 (NH), 2915 (CH), 2854 (CH), 1659 (C=O, амид I), 1650 (C=O, амид I), 1642 (C=O, амид I), 1632 (C=O, амид I), 1601 (C=C_{Ar}), 1546 (NH, CN, амид II), 1530 (NH, CN, амид II), 1513 (C=C_{Ar}), 1503 (C=C_{Ar}), 1485 (C=C_{Ar}), 1478 (C=C_{Ar}), 1470 (C=C_{Ar}), 1452 (C=C_{Ar}), 1443 (C=C_{Ar}), 1433 (C=C_{Ar}), 1409 (C=C_{Ar}), 1399 (C=C_{Ar}), 1386 (CN, имид), 1370 (CN, имид), 1339 (CH_{Ar}), 1316 (CH_{Ar}), 1301 (NH, амид III), 1232 (NH, амид III), 1164 (CH_{Ar}), 1073 (CH_{Ar}), 998 (CH_{Ar}), 919 (CH_{Ar}), 866 (CH_{Ar}), 827 (CH_{Ar}), 818 (CH_{Ar}), 778 (CH_{Ar}), 719 (NH, амид V), 682 (CH_{Ar}), 676 (CH_{Ar}), 654 (CH_{Ar}), 602 (CH_{Ar}), 571 (CH_{Ar}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия НПВО фенолона С-1. В ИК-спектре фенолона С-1 наблюдаются полосы поглощения, характерные для амидов (рис. 3). При этом при 3258 и 3050 см⁻¹ имеются широкие пики, соответствующие поглощению валентных колебаний связей NH. Их форма и значение волнового числа указывают на наличие водородных связей между NH-группами фенолона. Полосы поглощения валентных колебаний СН-связей найдены в области 2600–2900 см⁻¹.

Характеристические полосы амид I (в основном валентные колебания C=O амидной связи) обнаружены при 1658, 1649, 1642 и 1632 см⁻¹. При этом самой интенсивной является полоса 1642 см⁻¹. Полосы поглощения амид II, вызванные деформационными колебаниями NH-связей, а также валентными колебаниями CN-связей в CO–NH, находятся при 1545 и 1530 см⁻¹. Интенсивные полосы поглощения амид III (плоские деформационные колебания связей NH и валентные колебания связей CN) найдены при 1301 и 1234. Неплоские деформационные колебания связей NH в спектре проявляются в виде слабого пика при 719 см⁻¹ (полоса амид V).

Полосы валентных колебаний ароматических колец наблюдаются в области 1600–1400 см⁻¹ (интенсивные полосы при 1600, 1513, 1504, 1485, 1477, 1470, 1453, 1441, 1433, 1403 см⁻¹). Наибольшую интенсивность имеют полосы поглощений при 1600, 1513, 1477, 1470 и 1403 см⁻¹. Частоты поглощения плоских деформационных колебаний СН-связей ароматических колец найдены в области 1100–900 см⁻¹, а неплоских деформационных колебаний СН-связей ароматических колец – до 900 см⁻¹.

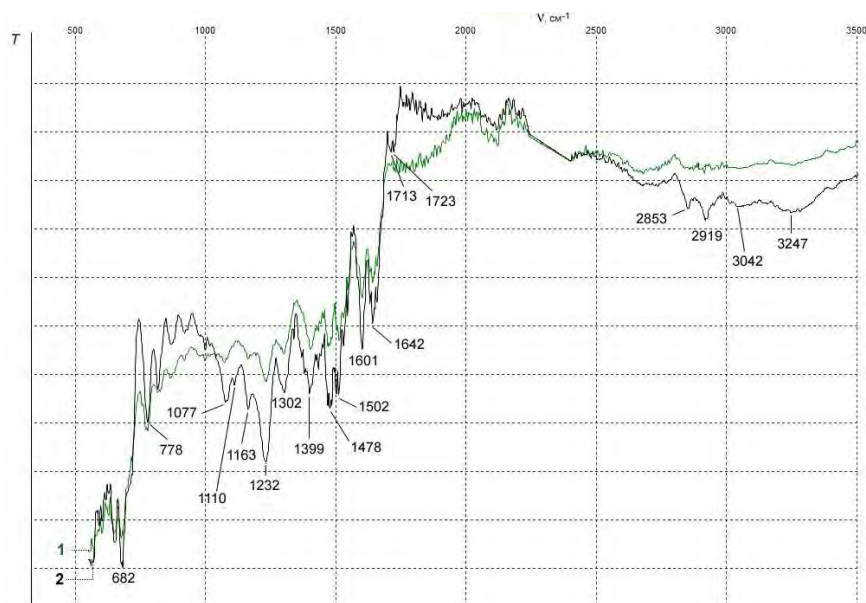


Рис. 3. ИК-спектры (приставка НПВО) фенилона С-1 (спектр 1) и его композита с 10 масс. % аримида-Т (спектр 2).

ИК-спектроскопия НПВО композитов на основе фенилона С-1. Во всех ИК-спектрах композитов на основе фенилона С-1 частоты полос поглощения амид I–V существенно не изменяются по сравнению с таковыми для фенилона С-1.

В ИК-спектрах композитов от аримида-Т дополнительно появляются полосы поглощения валентных колебаний связей С=О при $1720\text{--}1710\text{ см}^{-1}$, полосы поглощения валентных колебаний связей С–О в группах С–О–С при $1110\text{--}1080$, полосы поглощения связей CN в области $1380\text{--}1370\text{ см}^{-1}$, а также полосы поглощения валентных колебаний ароматических колец при 1339 (1340) и 1316 см^{-1} . В спектре композита, содержащего 5 масс. % аримида-Т, отсутствует полоса поглощения валентных колебаний ароматических колец при 1441 см^{-1} , характерная для фенилона С-1.

Для частоты полосы поглощения валентных колебаний связей NH у фенилона С-1 3259 см^{-1} при образовании композитов наблюдаются низкочастотные сдвиги на 10 см^{-1} (для композита с 5 масс. % аримида-Т), 12 см^{-1} (для композита с 10 масс. % аримида-Т) и 9 см^{-1} (для композита с 20 масс. % аримида-Т). У композита с 15 масс. % аримида-Т она практически не изменяется. Кроме того, в спектре композита с 10 масс. % аримида-Т полоса 3050 см^{-1} сдвигается на -8 см^{-1} , в спектре композита с 5 и 20 масс. % аримида-Т для этой полосы существенных изменений не наблюдается, а в спектре композита с 15 масс. % аримида-Т сдвиг составил $+18\text{ см}^{-1}$. Уменьшение волнового числа указывает на усиление водородных связей [10]. Таким образом, в наибольшей степени образование водородных связей подтверждается в композите, содержащем 10 масс. % аримида-Т. Ранее, используя значения удельной теплоемкости, было установлено, что наибольшее взаимодействие между матрицей

фенилона С-1 и волокном ариמיד-Т наблюдается в органопластиках, так же включающих 10 масс. % волокна [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность использования метода ИК-спектроскопии НПВО для анализа композиционных материалов на основе фенилона С-1, который не уступает традиционному варианту получения ИК-спектров с таблеток КВг.
2. Установлено, что в основном изменения в ИК-спектрах композитов наблюдаются в области поглощения валентных колебаний NH-связей. В наибольшей степени образование водородных связей подтверждается в композите, содержащем 10 масс. % аримида-Т.

Список литературы

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие для вузов / М. Л. Кербер [и др.]. – Санкт-Петербург: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Трибологические характеристики органопластиков на основе фенилона / А. И. Буря, О. А. Набережная, В. И. Теренин, А. М. В. Томина // Problems of friction and wear. – 2015. – № 3 (68). – С. 51–55.
3. Буря А.И. Трение и износ органопластиков на основе ароматического полиамида фенилон / А. И. Буря, О. А. Набережная // Трение и износ. – 2016. – Т. 37, № 3. – С. 335–339.
4. Буря А.И. Влияние содержания органического волокна на трибологические свойства композитовна основе фенилона / А. И. Буря, О. А. Набережная, В. В. Перемитько // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. – 2015.– № 2 (78). – С. 33–37.
5. Симонов-Емельянов Н. Д. Основы создания композиционных материалов / Н. Д. Симонов-Емельянов, В. Н. Кулезнев. – М.: МИХМ, 1986. – 86 с.
6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
7. Буря А.И. Механизм усиления полиамидов полиимидными волокнами / А. И. Буря, Э. В. Ткаченко // Матер. XIII Укр. конф. по высокомолекулярным соединениям «ВМС-2013». – Киев, 2013. – С. 383–385.
8. Буря А. И. Создание и исследование свойств органопластиков на основе полиамидов, армированных полиимидными волокнами / А. И. Буря, Э. В. Ткаченко, Ю. Ф. Шутилин // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2014. – № 4 (62). – С. 167–171.
9. Инфракрасная спектроскопия полимеров [Под ред. И. Деханта; пер. с нем., под ред. Э. Ф. Олейника]. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
10. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 240 с.
11. Ежевская Т. Б. ИК-Фурье-спектрометры со специализированными приставками (НПВО, ИК-микроскоп и др.). Особенности измерений / Т. Б. Ежевская, А. В. Бубликов // Аналитика. – 2012. – № 1. – С. 38–45.
12. Яковишин Л.А. Молекулярный комплекс кверцетина с глицирамом: получение и ИК-Фурье-спектроскопический анализ / Л.А. Яковишин, Е. Н. Корж, В. И. Гришковец // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2018. – Т. 4 (70), № 3. – С. 247–254.
13. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. Критерии оценки, получение, свойства, применение: Справочник / Ю. А. Михайлин. – СПб: Профессия, 2006. – 624 с.
14. Сытар В.И. Конструкционные материалы на основе графитонаполненного фенилона / В. И. Сытар, А. И. Буря // Придніпровський науковий вісник. – 1998. – № 78. – С. 5–31.

USE OF ATR IR SPECTROSCOPY FOR ANALYSIS OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON PHENYLONE C-1

Yakovishin L. A., Tkachenko E. V., Tolstenko Y. V.

*Sevastopol State University, Sevastopol, Crimea, Russia
E-mail: chemsevntu@rambler.ru*

Phenylone C-1 has a high melting point (320–330 °C), it is resistant to long-term thermal (at 220–250 °C) and atmospheric aging, and has increased radiation and chemical resistance.

IR spectroscopy is widely used for the analysis of polymers and composite materials based on them. Traditionally, IR spectra of polymers and composites are obtained for samples pressed into KBr tablets. Recently, ATR Fourier transform infrared spectroscopy has become widespread. IR spectroscopy with an ATR attachment was showed itself well for identifying substances and analyzing their intermolecular interactions.

The phenylon C-1 polymer composites were studied by ATR FTIR spectroscopy with diamond crystal plate. In the infrared spectrum of phenylone C-1 characteristic absorption bands of amides are observed. In all IR spectra of composites based on phenylon C-1, the frequencies of the amide I–V absorption bands do not change significantly as compared to those for phenylon C-1. Changes in the IR spectra are observed in the absorption of stretching vibrations of NH-bonds. It is established that the formation of hydrogen bonds is most confirmed in the composite containing of arimide-T 10 mass. %.

Keywords: polymer composites, phenylon C-1, arimid-T, ATR FTIR spectroscopy.

References

1. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S., *Polymer composite materials: structure, properties, technology*, 560 p. (Professiya, Petersburg, 2011). (in Russ.).
2. Burya A.I., Naberezhnaya O.A., Terenin V.I., Tomina A.M.B., Tribological characteristics of organoplastics based on phenylone, *Problems of friction and wear*, 3, 51 (2015). (in Russ.).
3. Burya A.I., Naberezhnaya O.A., Friction and wear of organoplastics based on aromatic polyamide phenylone, *Friction and wear*, 37 (3), 335 (2016). (in Russ.).
4. Burya A.I., Naberezhnaya O.A., Peremitko V.V., Influence of the content of organic fiber on tribological properties of a composite based on phenylone, *Visnyk of Chernihiv State Technological University*, 2, 33 (2015). (in Russ.).
5. Simonov-Emelyanov N.D., Kuleznev V.N., *The basics of composite materials*, 86 p. (Moscow Institute of Chemical Engineering, Moscow, 1986). (in Russ.).
6. Lipatov Yu.S., *Physical chemistry of filled polymers*, 304 p. (Chemistry, Moscow, 1977). (in Russ.).
7. Burya A.I., Tkachenko E.V., The mechanism of amplification of polyamides by polyimide fibers, *Proceedings of the 13 th Ukrainian Conference on High-Molecular Compounds "Naval Forces-2013"*, (Kiev, 2013), p. 383. (in Russ.).
8. Burya A.I., Tkachenko E.V., Shutilin Yu.F., Creation and study of the properties of organoplastics based on polyamides reinforced with polyimide fibers, *Vestnik of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 4, 167 (2014). (in Russ.).
9. *Infrared spectroscopy of polymers*, edited by I. Dehant; transl. from germ., edited by E.F. Oleynik, 472 p. (Khimiya, Moscow, 1976). (in Russ.).
10. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B., *Application of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry*, 240 p. (Izd-vo MSU, Moscow, 1979). (in Russ.).

11. Ezhevskaya T. B., Bublikov A. V., IR Fourier spectrometers with specialized attachments (ATR, IR microscope, etc.). Measurement features, *Analytica*, 1, 38 (2012). (in Russ.).
12. Yakovishin L. A., Korzh E. N., Grishkovets V. I., Molecular complex of quercetin with glycyram: preparation and IR Fourier spectroscopic analysis, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, 4 (3) 247 (2018). (in Russ.).
13. Mikhailin Yu. A., *Heat-resistant polymers and polymeric materials. Evaluation criteria, obtaining, properties, application: Reference book*, 624 p. (Profession, St. Petersburg, 2006). (in Russ.).
14. Sytar V. I., Burya A. I., Structural materials based on graphite-filled phenolone, *Pridneprovsky Scientific Visnyk*, 78, 5 (1998). (in Russ.).