DOI: 10.17117/na.2016.01.01.385

<http://ucom.ru/doc/na.2016.01.01.385.pdf>

Поступила (Received): 29.01.2016

**Буря А.И., Набережная О.А., Сучилина-Соколенко С.П.,
Козорез В.С., Голубничая А.А.**

ИК-спектральный анализ органических пластмасс на основе фенилона

**Burya A.I., Naberezhnaya O.A., Suchilina-Sokolenko S.P.,
Kozorez V.S., Golubnichaya A.A.**
IR spectral analysis of organic plastics based on phenylone

В работе рассматривается изучение структуры полученных органических пластмасс методом инфракрасной спектроскопии, который дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними, что является принципиально важным при изучении структурно-информационных свойств различных веществ

Ключевые слова: композиционные материалы, органические пластмассы

The paper deals with the study of the structure of organic plastics obtained by infrared spectroscopy, which allows you to obtain information about the relative positions of the molecules in a very short time periods, and to assess the nature of the relationship between them, which is crucial in the study of the structural and deformation properties of various substances

Key words: composites, organoplastics

Буря Александр Иванович

Профессор, Академик

Днепропетровский государственный технический университет

Украина, г. Днепропетровск, ул. Днепропетровская, 2

Буря Александр Иванович

Professor, Academician

Dneprodzerzhysk state technical university

Ukraine, Dneprodzerzhynsk, Dneprostroevskaya st., 2

Набережная Ольга Александровна

Аспирант

Днепропетровский государственный технический университет

Украина, г. Днепропетровск, ул. Днепропетровская, 2

Naberezhnaya Olga Aleksandrovna

Graduate

Dneprodzerzhysk state technical university

Ukraine, Dneprodzerzhynsk, Dneprostroevskaya st., 2

Сучилина-Соколенко Светлана Петровна

Кандидат химических наук, преподаватель

Днепропетровский государственный технический университет

Украина, г. Днепропетровск, ул. Днепропетровская, 2

Suchilina-Sokolenko Svetlana Petrovna

Candidate of Chemical Sciences, Teacher

Dneprodzerzhysk state technical university

Ukraine, Dneprodzerzhynsk, Dneprostroevskaya st., 2

Козорез Владислав Сергеевич

Студент

Днепропетровский государственный технический университет

Украина, г. Днепропетровск, ул. Днепропетровская, 2

Kozorez Vladislav Sergeevich

Student

Dneprodzerzhysk state technical university

Ukraine, Dneprodzerzhynsk, Dneprostroevskaya st., 2

Голубничая Алина Александровна

Студент

Днепродзержинский государственный технический университет

Украина, г. Днепродзержинск, ул. Днепростроевская, 2

Golubnichaya Alina Aleksandrovna

Student

Dneprodzerzhysk state technical university

Ukraine, Dneprodzerzhynsk, Dneprostroyevskaya st., 2

Композиты являются многофункциональными материалами, поэтому производство и модернизация технологии их изготовления имеют высокую значимость для развития многих отраслей промышленности. Кроме того, в условиях современного рынка применение инновационных, эффективных конкурентно способных по цене и качеству материалов является наиболее надежной гарантией продвижения и развития предприятий как потребляющих композиционные материалы (КМ), так и выпускающих их [1].

Наиболее перспективными конструкционными материалами для авиа-, ракето- и автомобилестроения, а так же для создания спортивного инвентаря являются волокнистые полимерные КМ (ВПКМ), поскольку они отличаются высокой прочностью в сочетании с малым весом. В связи с практической важностью и большим научным интересом к волокнам как наиболее ориентированной и упорядоченной форме полимерных материалов, растет число и объем экспериментальных исследований и публикаций в области изучения их структуры и свойств. Наиболее актуальным связующим при создании ВПКМ являются термостойкие ароматические полиамиды. При армировании их органическими волокнами следует учитывать чувствительность к взаимодействию полимерной основы и его наполнителей [2].

Цель работы

Учитывая вышеизложенное, в работе рассматривается изучение полученных КМ методом инфракрасной спектроскопии, который дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними, что является принципиально важным при изучении структурно-деформационных свойств различных веществ. ИК-спектроскопия является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений. Необходимый этап таких исследований – интерпретация спектров, т.е. установление формы нормальных колебаний, распределения колебательной энергии по степеням свободы, выделение значимых параметров, определяющих положение полос в спектрах и их интенсивности [3,4].

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны:

– *связующее* для органопластиков, был выбран ароматический полиамид фенилон С-1 (ТУ 6-05-221-101-71), который представляет собой мелкодисперсный порошок с насыпной плотностью 0,2 – 0,3 г/см³ и удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в диметилформамиде с 5% хлористого лития не менее 0,75, характеризующийся следующими свойствами: ударная вязкость – 20 кДж/м², твердость – 18 HRB, разрушающее напряжение при растяжении – 100МПа. С следующим химическим строением:

– *наполнитель* – органическое термостойкое волокно сульфон-Т, со следующими характеристиками: длиной волокна – 3мм, прочностью 500-569 МПа, относительная прочность 85%, удлинение 16-18%, модуль упругости $5,9 \cdot 10^{-3}$ МПа, устойчивость к изгибу 12 тысяч циклов, плотность 1,45-1,46 г/см³, работоспособно в интервале температур 573-623К.

Для получения КМ в емкость загружали навески порошкообразного фенилона и измельченного волокна, добавляли ферромагнитные частицы, изготовленных в виде цилиндров, диаметром 2 мм, длиной 15мм. Емкость помещали во вращательное электромагнитное поле (0,12 Тл). Готовую смесь таблетировали при комнатной температуре и давлении 30МПа. Таблетки загружали в пресс-форму, предварительно нагретую до 523К, нагревали до 593-598К и выдерживали при этой температуре 10мин без давления и 10мин под давлением 30 МПа. Для фиксации формы изделия охлаждали под давлением до температуры 523 К и дальше выталкивали из пресс-формы. Готовые изделия подвергали механической обработке, которая главным образом заключалась в зачистке изделий – удалении облоя. При необходимости с помощью различных методов обработки можно изменять форму изделий, повышать точность размеров [5].

Для осуществления ИК-спектрального анализа использовали ИК-спектрометр VERTEX 70 (Германия, фирма Bruker). Этот прибор открывает широчайшие возможности для решения сложных аналитических и исследовательских задач. Сбор данных осуществлялся с помощью двух 24-битных аналого-цифровых преобразователей, которые встроены в предусилитель детектора и работают параллельно. Передовая технология DigiTest предотвращает появление помех и обеспечивает высокое соотношение сигнал/шум. В спектрометр устанавливали спрессованный порошок включающий 1 мг исследуемого вещества и 150 мг KBr (таблетка Ø13мм). Сканировали 16 раз и усредняли результат.

Результаты ИК-спектрального анализа и их интерпретация

На рис.1 приведены ИК-спектры волокна сульфон-Т (1), фенилона(5) и ОП на его основе с содержанием наполнителя 5(4), 10(3), 20(2) масс.%. В табл.1 приведены наиболее значимые характеристические колебания(волновые числа) диаминов.

Аналитическое сравнение ИК-спектров матрицы (фенилона С-1) и композиций на его основе (см.рис.1 (1-5)):

1. Разрушаются старые водородные межмолекулярные связи и π,π-сопряжения (область 3600-3000 см⁻¹). Особенно это проявляется в полосе Амид III ($\nu_{\text{C-N}}$ и $\nu_{\text{C=N}}$) для образца рис.1 (2) ($\omega=20\%$). Исчезает слабая широкая полоса 2850-1950 см⁻¹.

Рис.1. ИК-спектры волокна сульфон-Т (1), фенолона(5) и ОП на его основе с содержанием наполнителя 5(4), 10(3), 20(2) масс.%

Таблица 1. Отнесение полос в ИК-спектрах КМ на основе матрицы сополиамида С-1 и волокна сульфон-Т ($l_{\text{вол}}=3\text{мм}$)

Содержание волокна, масс. %	Волновое число, см^{-1} ; ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания – полосы в ИК спектрах								
	-SO ₂ $\nu_{\text{as}}=1320\text{-}1300[7];$ $\nu_{\text{s}}=1160\text{-}1440[7];$ $\nu_{\text{as}}=1360\text{-}1335[6];$ $\nu_{\text{s}}=1170\text{-}1160[6]$	Амидные полосы [5]			N-H [6] в областях:		Замещений в [6] в бензольном кольце		N-связи и сопряжения [6]
		Амид I (с.) $\nu_{(\text{CO})}=1650$ (ассоц. ф.) $\nu_{\text{s}}=1690$ – своб.ф.	Амид II (с.) $\delta_{(\text{N-H})}=1640$ (ассоц. ф.) $\nu_{\text{s}}=1600$ – своб.ф.	Амид III (ср., сл.) $\nu_{(\text{C-N})}=1420\text{-}1405;$ $\nu_{(\text{C=N})}=1300\text{-}1250$	ближний $\nu_{(\text{N-H})}$ (с.)	Дальний $\nu_{(\text{N-H})}$ (ср.)	1,3-зам.(мета) 810-750 и 710-690	1,4-зам. (пара) 840-810	Межмолекул. 3400-3200 (с., шир) п-эл.облако 3600-3500
0	- отсутствуют	1637,44 (ср.шир с плечом) ассоц. ф.	1610,22 (ср.узкая) ассоц. ф.	1405,74 (с.); 1236,97 (с.) 1474,21 и 1292,84 – сопряж. (C=N)C	3431,51 (оч.с. узкая)	925,60; 865,37; 714,75; 568,61; 521,53; 452,35 – (все оч.сл)	779,48 (сл.) и 682,96 (сл.)	819,30 (сл., узкая)	3600-3000 связ. N-H группа; полосы 1474,21 и 1292,84 о сопряж. Амид III и бенз.
100	as:1392,20 (с.узкая); s:1140,88 (с.узкая)	1654,31 (с., шир) ассоц. ф.	1582,53 (с.узкая) свобод. ф.	1492,42 (сл.шир с плечом) при 1519,68; 1237,74 (C=N); 1288,17 – сопряж. (C=N)C	3463,86 (с., шир)	887,06 (ср.узкая); 865,80 (сл.узкая); 718,85 (ср.узкая)	782,80 (сл.узкая) и 679,17 (с., шир.)	828,86 (с.узкая)	***** 3102,64 – 1924,10 (ср.шир.) енольные и ениминные соед., кумули р.дв.связи
5	as:1309,95 (ср. шир.); s:1166,80 (сл.)	1647,27 (ср., шир.) ассоц. ф.	1611,25 (ср.узкая) свобод. ф.	1477,96 (ср., шир.) (C-N); 1404,27 (ср.шир. с	3446,30 (оч.с. шир)	927,75 (сл.шир.); 866,92 (сл.шир.); 717,35 (сл.узкая);	781,62 (сл.узкая) и 684,56 (сл.узкая)	821,41 (сл., шир.)	$\nu_{(\text{max})}$ *** ***** 2067,75 (сл.) шир.полоса 2850-

				плечом) (C- N);1240, 99 (ср.шир.) (C=N)		572,70(сл.шир.); 523,71(оч.сл.уз к.)			1900 см ⁻¹
1 0	as:1314, 6(сл., шир.); s: -не иденти фиц. оч.слаб. полоса	1638,6 0 (ср., шир.) ассоц. ф.	1542,2 2 (оч.сл., узк.) свобод .ф.	1401,28 (оч.сл.,ш ир.) (C- N) 1242,18 (оч.сл.,ш ир.) (C=N)	3464,1 6 (оч.с.ш ир)	Шир. слабая полоса в обл. 800-450 с неск.ма х 572,99 (оч.сл.ш ир.)	778,78 (сл.ши р.) и 683,86 (оч.сл. шир.)	815,9 3 (оч.с л.,ши р.)	$\nu_{(\max)}$ *** ****204 4,12(оч. сл.шир.) шир.пол оса 2300- 1900см ⁻¹
2 0	as:1313, 15(ср.ш ир.); s:1148,1 4(сл.,уз к)	1650,8 9 (ср., шир.) ассоц. ф.	1609,9 6 (ср., узк.) ассоц. ф.	1485,14 (ср.шир.) (C-N) 1402,74 (ср.,узк.) 1243,24 (ср.,шир.) (C-N)	3446,8 9 (оч.с.ш ир)	931,43; 889,93; 866,74 - (оч.сл., шир.);7 19,24 (сл.узк.) ; 580,36 (сл.шир) ; 525,01 (оч.сл., узк.)	782,30 (ср.узк) и 685,51 (ср.узк)	829,8 6 (сл.ш ир.)	Шир., слаб.по лоса в обл.285 0-1900 см ⁻¹

*См.примечание

Примечание к табл.1:

*-сополиамид С-1(исходный состав $\omega_{(м-ф \text{ ДА})}=75\%$; $\omega_{(п-ф \text{ ДА})}=25\%$; $\omega_{(ХАИК)}=100\%$);

** -сульфон-Т (исходный состав: $\omega_{(4,4'-\text{ДАДФС})}=100\%$; $\omega_{(ХАИК)}=100\%$);

***- ν_{as} – ассиметричное, ν_s – симметричное; шир. – широкая; узк.-узкая, п-переменная интенсивность; интенсивность полос спектров: с.-сильная; ср. – средняя; сл.-слабая; оч.- очень.

****-ассоц.ф. – ассоциированная форма; своб.ф. – свободная форма;

*****- ν - 2400-2100 – валентные колебания тройных связей: $C \equiv C$, $-C \equiv N$, $-N^+ \equiv C^-$, $N \equiv N^+ - H$ [6]; $\nu=2200-1900$ – валентные колебания тройных связей: $C=C=C$, $C=C=O$, $-N=C=C$, $-N=C=S$, $-N=C=N$, $>C=N^+=N^-$, CO_2 , N_3^+ , $O-C \equiv N$, $-S-C \equiv N$, $\nu(-N=C=O)=2240-2275\text{см}^{-1}$ [6]. Максимум $\nu=2214,38\text{см}^{-1}$ свидетельствует о наличии изонитрильный группы $N^+ \equiv C^-$ ($\nu=2200-2100(\text{с.})$)[6], тах при $1924,10\text{см}^{-1}$ – о наличии алленов $C=C=C$ ($\nu=1950\text{см}^{-1}$)[6], диазосоединений $-CH=N=N$ ($\nu=2050-2035(\text{с.})$) и $>C=N^+=N^-$ ($\nu=2030-2000(\text{с.})$). Кроме того, при $\nu=1300-1200\text{см}^{-1}$ и $1180-1100\text{см}^{-1}$ (C_2)- колебания нелинейной группы $-N=S=O$.

2. Появляются тройные и кумулированные двойные связи (образцы рис.1 (2-4)). Наименьше в образце с содержанием наполнителя 10 масс.% ($\omega_{\text{вол}}=10\%$).

3. Появляются новые Н-связи. Особенно это характерно для образца рис.1(3) ($\omega_{\text{вол}}=10\%$). При этом участвуют в основном именно группы пара-замещения и оксогрупп амидных разрушенных старых Н-связей (колебания Н-Н в ближней 3500-2500 см^{-1} области становятся широкими).

4. Появляется максимум на очень слабой полосе 2850-1900 см^{-1} , соответствующий колебаниям: а – нитрильной группы $-\text{N}^{\oplus} \equiv \text{C}^{\ominus}$; б – diaзосоединений $-\text{CH}=\text{N}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus}$ и $\text{>C}=\text{N}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus}$.

5. Появляются новые полосы в областях 1300-1200, 1180-1100, 1080-1000 см^{-1} , что может свидетельствовать о наличии енольных $\begin{matrix} \text{-C=N} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ и $\begin{matrix} \text{-C=N} \\ | \\ \text{O-R} \end{matrix}$ групп.

В виду вышесказанного, можно заключить, что наиболее сильное взаимодействие матрицы и волокна сульфон-Т характерно для образца КМ $\omega_{\text{вол}}=10\%$.

Аналитическое сравнение ИК-спектров волокна сульфон-Т (рис.1(1)) и композиций (рис.1(2-4))

1. В волокне сульфон-Т больше реакционно-способных центров, чем в матрице. Особенно это характерно для области колебаний $\nu=2850-1920 \text{ см}^{-1}$, что соответствует колебаниям тройных, кумулированных двойных связей а также заряженным группам, содержащим ионы нитрогена с тройными и двойными связями типа $-\text{N}^{\oplus} \equiv \text{C}^{\ominus}$, $\text{N} \equiv \text{N}^{\oplus} - \text{H}$, $\text{>C}=\text{N}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus}$, $\text{N}_3^{\oplus}$. Максимум $\nu=1924,10 \text{ см}^{-1}$ (сл.шир) свидетельствует о наличии аллильной группы $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C}) = 1950 \text{ см}^{-1}$; а максимум $\nu=2214,38 \text{ см}^{-1}$ (ср.шир.) - о наличии нитрильной $\nu(-\text{N}=\text{C}=\text{O}) = 2240-2275 \text{ см}^{-1}$ или изонитрильной $\nu(-\text{N}^{\oplus} \equiv \text{C}^{\ominus}) = 2200-2100 \text{ см}^{-1}$ групп. Кроме того в спектре волокна проявляются другие заряженные группы: $\nu(\text{COO}^{\ominus}) = 555,84(\text{с}) \text{ см}^{-1}$, $\nu(-\text{NH}_3^{\oplus}) = 1519,68(\text{с})$, $\nu(\text{HSO}_4^{\ominus}) = 1066,94 (\text{с}, \text{ узк.})$ и ангидридная $\nu(-\text{COOCO}-) = 1090,07 (\text{с})$.

2. В КМ (рис.1(2-4)) именно они принимают наибольшее участие.

3. В образце КМ (рис.1(3), $\omega_{\text{вол}}=10\%$) принимают участие еще дополнительно и $-\text{SO}_2$ -группы.

4. Появление новых полос в ИК-спектрах КМ (рис.1 (2-4)) в области 1300-1200 и 1180-1100 см^{-1} может свидетельствовать об образовании нелинейной группы $-\text{N}=\text{S}=\text{O}$: в области 2300-1950 см^{-1} , а 2130-2140 см^{-1} – ароматических изотиоцианатов $\text{N}=\text{C}=\text{S}$; diaзосоединений $-\text{CH}=\text{N}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus}$ $\nu=2025-2035 \text{ см}^{-1}$ и $\text{>C}=\text{N}^{\oplus}=\text{N}^{\ominus}$ $\nu=2030-2000 \text{ см}^{-1}$, участвующих в сопряжении с оксогруппой и ароматическими кольцами.

5. Наибольшие изменения со стороны волокна сульфон-Т наблюдаются в ИК-спектрах образцов рис. 1(4,3) ($\omega_{\text{вол}}=5\%$) и ($\omega_{\text{вол}}=10\%$).

Общие выводы:

1. Реакционная способность волокна сульфон-Т выше, чем матрицы сополиамида С-1, в основном за счет наличия тройных (кумулированных двойных связей) и заряженных групп.

2. Между волокном сульфон-Т и сополиамидом С-1 есть взаимодействия, в основном за счет образования новых химических, водородных и ионных связей.

3. Для уточнения механизма их образования необходимы дополнительные ЭПР-, ПМР-, спектральные исследования; атласы спектров ненасыщенных соединений с тройными и двойными кумулированными связями нейтральных молекул и заряженных частиц.

4. Наибольшее взаимодействие в КМ при $l=3$ мм между волокном сульфон-Т и матрицей сополиамидом С-1 наблюдается для КМ рис.1(4) с $\omega_{(вол)}=10\%$.

5. Наиболее вероятные межполимерные связи: водородные по концевым – NH_2 - и амидным группами; химические – нитрильные, изонитрильные, аллельные, изотиоцианатные, diaзосоединения и енольно-эфирные.

Список используемых источников:

1. Буря А.И., Набережная О.А., Колесников В.И., Мясникова Н.А. Исследование влияние органического волокна на трибологические свойства самоармированных органопластиков на основе ароматического полиамида // Новые материалы и технологии. М.: Интерконтакт. Наука, 2015. С. 468-470.
2. Инфракрасная спектроскопия. URL: <http://www.physicedu.ru/phy-156.html>
3. Миронов В.С. Технологическое управление триботехническими характеристиками слоистых полимерных композиций // Трение и износ. 1995. Т.16. №3. С. 527-536.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 456 с.
5. Буря А.И., Набережная О.А., Щетинин А.М. Разработка и исследование свойств органопластиков на основе фенилона С-1, армированного волокном сульфон-Т // Дизайн. Материалы. Технология. 5(35). 2014. С. 104-108.
6. Коршак В.В. Термостойкие полимеры // Наука. 1969. 381 с.
7. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 256 с.

© 2016, Буря А.И., Набережная О.А., Сучилина-Соколенко С.П., Козорез В.С., Голубничая А.А.
ИК-спектральный анализ органопластиков на основе фенилона

© 2016, Burya A.I., Naberezhnaya O.A., Suchilina-Sokolenko S.P., Kozorez V.S., Golubnichaya A.A.
IR spectral analysis of organic plastics based on phenylone