

УДК 621.921:547.639

Е. А. Пашенко, д-р техн. наук, **О. В. Лажевская**, канд. техн. наук,
А. Н. Черненко, **Н. Н. Нековаль**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Приведены результаты исследования процесса отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных аминоккомплексами металлов, методами ДТА, ИК-спектроскопии и ЭПР.

***Ключевые слова:** модифицированные эпоксидные олигомеры, комплексы металлов, отверждение.*

Введение

Модифицирование эпоксидных олигомеров осуществляли в целях получения двухуровневых полимерных систем, способных находиться в разных структурных состояниях, и тем самым склонных к самопроизвольным обратимым структурным перестройкам в соответствии с условиями, возникающими в зоне динамического контакта. Для этого стремились осуществить реакцию исходных олигомеров с компонентами, содержащими несколько функциональных групп, которые образовали координационные химические связи с ионами металлов, имеющими незаполненные внутренние электронные оболочки.

Результаты исследований и их обсуждение

В качестве модифицирующих агентов выбрали комплексы меди и никеля с аминокпропионовой кислотой, содержащей несколько потенциально комплексообразующих донорных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-$), в качестве исходных эпоксидных олигомеров – смолы ЭД-24 и более высокомолекулярную ЭД-20. Использование этих исходных смол в отдельности или в различных пропорциях дает «конструктивные элементы» полимерной сетки различной протяженности. Из них можно формировать полимерные структуры с различным чередованием собственно эпоксидных фрагментов и координационных связей, введенных в процессе модифицирования.

Аминоккомплексные производные металлов вводили в состав эпоксидных олигомеров в количестве 5–20 мол. %. Модифицированные продукты исследовали методом гелепроникающей хроматографии. Хроматограммы фиксируют общее повышение молекулярной массы модифицированных олигомеров. Кинетику взаимодействия модифицированных соединений с эпоксидными олигомерами оценивали по повышению динамической вязкости при прохождении реакции. Критерием завершения реакции взяли прекращение повышения вязкости системы при увеличении продолжительности пребывания в условиях реакции. Как показано далее, количество продуктов с увеличенной молекулярной массой увеличивается без изменения структуры металлокомплексного фрагмента. Параллельно происходит некоторое удлинение цепей олигомера.

Нас интересовали два аспекта строения металлокомплексных фрагментов в составе полученного продукта: полнота их вхождения в состав олигомера и структурный тип.

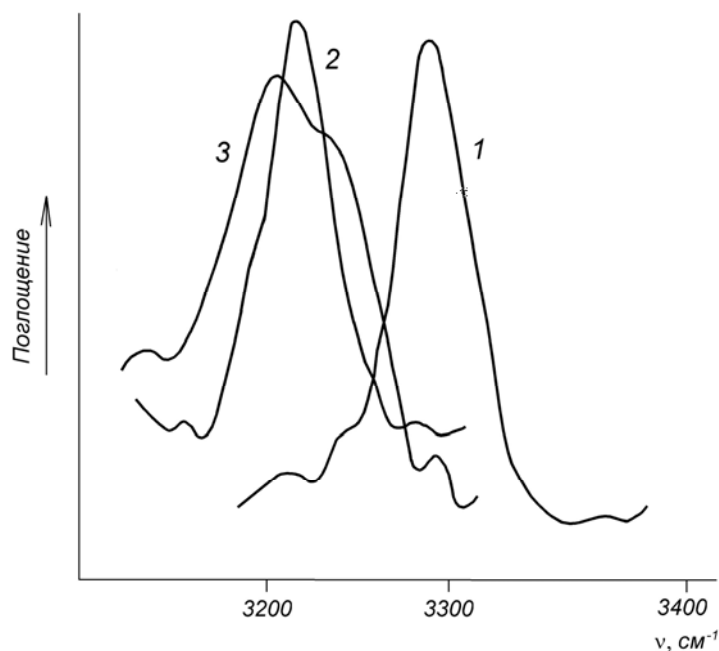


Рис. 1. Участки ИК-спектров, соответствующие валентным колебаниям N-H в составе NH₂-групп: 1 – исходная аминокислота; 2 – модифицированный олигомер ЭД-24

Изменение положения полос поглощения в ИК-диапазоне, относящихся к связи N-H в составе аминогрупп (в частности, сдвиг в область более низких частот относительно полосы ~3300 см⁻¹, соответствующей свободным аминогруппам), позволяет предположить тетрааминную структуру металлокомплексных фрагментов в модифицированных олигомерах [1]. При этом аминогруппы в исходном состоянии в составе модифицированного олигомера практически отсутствуют (рис. 1).

Особенности отверждения полученных олигомеров в значительной степени определяются содержанием в их структуре большого количества металлокомплексных фрагментов.

Наиболее распространенные

отвердители, в частности ангидриды, а также первичные и вторичные амины, взаимодействуя с эпоксидными группами, разрушают металлокомплексные фрагменты уже на ранней стадии отверждения. Это нарушает генетическую связь между структурой исходного олигомера и образующейся полимерной сетки.

Механизм такого явления заключается, по-видимому, в конкуренции между аминогруппами модифицированного олигомера и функциональными группами отвердителей указанных типов за возможность координирования с центральным ионом металла. Эффективным отвердителем в данном случае оказался 2-этил, 4-метилимидазол.

Помимо прочностных свойств композитов, важным критерием при выборе отвердителя является водостойкость, достигаемая для продуктов отверждения модифицированных олигомеров. Результаты сопоставления физико-механических свойств отвержденных модифицированных олигомеров с известными прочностными характеристиками эпоксидных и полиэфирных связующих, используемых для изготовления финишного инструмента, свидетельствуют о вполне достаточном уровне их прочности.

Процесс отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров 2-этил-4-метилимидазолом исследовали методами ДТА и ИК-спектроскопии. На всех кривых (рис. 2) явно выражен экзотермический эффект, находящийся для различных олигомеров в температурном интервале 383–433 К и отражающий выделение тепла в процессе отверждения олигомера. Согласно термограммам вид центрального иона существенно влияет на температурную зависимость скорости раскрытия эпоксидных циклов. Присутствие иона Ni²⁺ ускоряет процесс в наибольшей степени. Экзотермический пик для олигомера, содержащего ионы Cu²⁺, смещен в сторону более высоких температур.

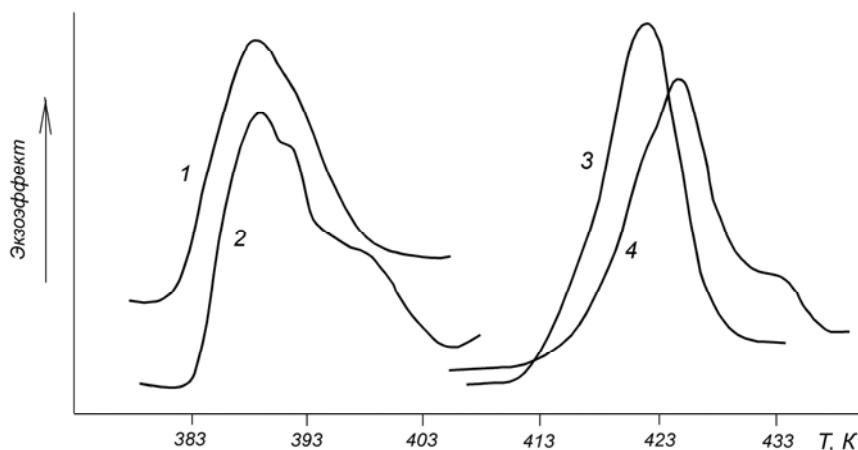


Рис. 2. Экзотермические эффекты отверждения олигомера ЭД-20, модифицированного комплексными производными металлов: 1 – комплексное производное Ni^{2+} , 2 мас. %; 2 – комплексное производное Ni^{2+} , 10 мас. %; 3 – комплексное производное Cu^{2+} , 2 мас. %; 4 – комплексное производное Cu^{2+} , 10 мас. %

Результаты более детального рассмотрения формы экзотермических пиков ДТА в температурном интервале 373–473 К свидетельствуют о сложном характере процессов, протекающих при отверждении олигомеров, содержащих металлокомплексы. В частности, характерный перегиб в области высокотемпературного «плеча» на всех полученных кривых свидетельствует о том, что на завершающей стадии отверждения олигомеров параллельно с формированием полимерной сетки протекает другой процесс, возможно, сопровождающийся поглощением тепла. Форма кривых ДТА свидетельствует о том, что предполагаемый параллельный процесс развивается во всех изучаемых системах выше температуры максимального тепловыделения.

В целях обнаружения параллельного процесса структурообразования, развивающегося при отверждении модифицированных эпоксидных олигомеров, образцы подвергли термообработке при температуре на 20 К ниже положения максимумов кривых ДТА. При этом во всех случаях образуются неплавкие системы с низкой механической прочностью. В результате исследования полученных продуктов отверждения с помощью ИК-спектроскопии выявили значительное количество нераскрытых эпоксидных циклов, концентрация которых фиксируется по интенсивности полосы $850\text{--}860\text{ см}^{-1}$, связанной с колебаниями связей С–О в составе эпоксидного цикла (рис. 3).

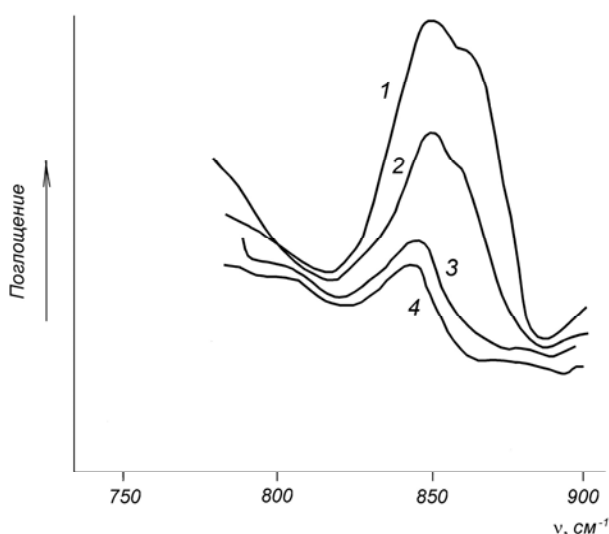


Рис. 3. ИК-спектры продуктов неглубокого низкотемпературного отверждения олигомера ЭД-24, модифицированного комплексными производными Ni^{2+} . Полосы относятся к колебаниям связей С–О в составе эпоксидного цикла; $T_{отв.} = 373\text{ К}$; продолжительность отверждения, мин: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 120; 4 – 240

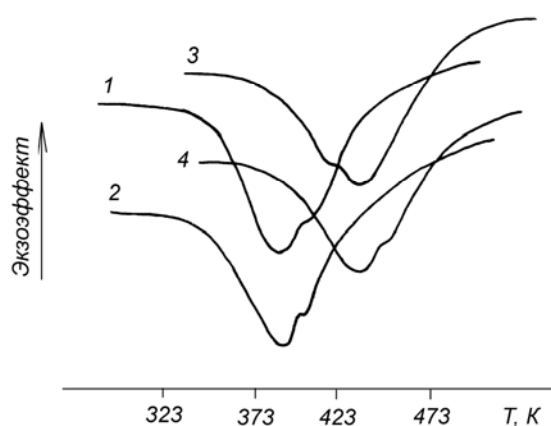


Рис. 4. Участки термограмм продуктов неглубокого низкотемпературного отверждения олигомера ЭД-24, модифицированного комплексными производными металлов: 1 – комплексное производное Ni^{2+} , 12 мас. %; 2 – комплексное производное Ni^{2+} , 5 мас. %; 3 – комплексное производное Cu^{2+} , 12 мас. % ; 4 – комплексное производное Cu^{2+} , 5 мас. %

относящейся к аминогруппам в составе металлокомплексного фрагмента олигомера позволило предположить, что наблюдаемый эндотермический эффект связан с перестройкой

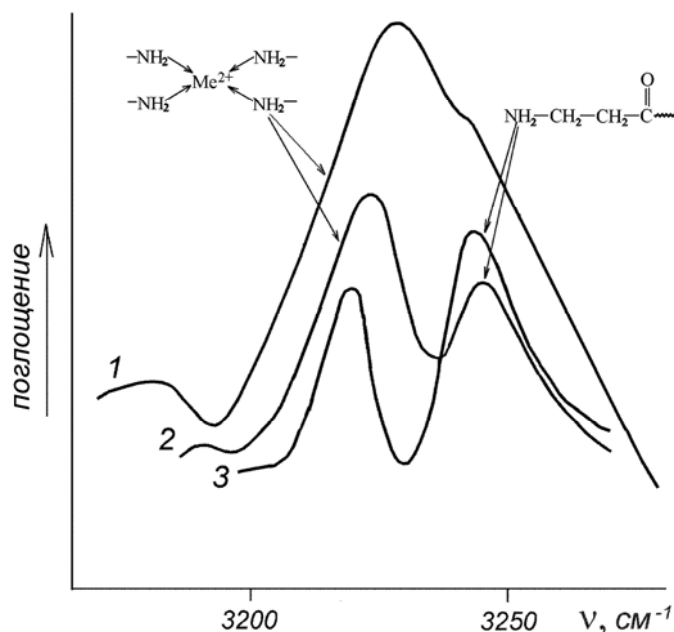


Рис. 5. Участки ИК-спектров, соответствующие валентными колебаниям N-H в составе NH_2 -групп комплексного производного Ni^{2+} : 1 – в составе исходного модифицированного олигомера ЭД-24; 2 – после термообработки при $T = 373$ K в течение 20 мин; 3 – после термообработки при $T = 373$ K в течение 60 мин

В результате исследования «недополимеризованных» систем методом ДТА выявили второй, параллельный процесс структурообразования, развивающийся в исследуемых олигомерах при их отверждении. На кривых ДТА для всех образцов фиксировался эндотермический эффект в температурном интервале несколько выше температуры максимума экзоэффекта отверждения исходных образцов олигомера (рис. 4).

Полученный результат свидетельствует о том, что структурообразование полимера в процессе отверждения модифицированных связующих не сводится к формированию полимерной сетки за счет раскрытия эпоксидных циклов.

Изменение формы полосы ~ 3300 cm^{-1} на ИК-спектрах, в частности, фиксируется своеобразное раздвоение полосы ~ 3300 cm^{-1} (рис. 5).

Для некоторой доли аминогрупп частоты валентных колебаний смещаются в более высокочастотную область, что может свидетельствовать об их выходе из состава тетрааминного комплекса. Параллельно наблюдается сдвиг полосы 1720 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, в низкочастотную область. Это позволяет предположить, что в процессе перестройки структуры металлокомплексного фрагмента олигомера две аминогруппы из четырех, входивших в состав исходного соединения, замещаются другими донорными группами

– карбонильными. Последние входят в состав молекулярного фрагмента аминокислоты, привитого к исходному эпоксидному олигомеру в процессе его модифицирования.

Для проверки этого предположения строение металлокомплексного фрагмента в структуре образующегося полимера на разных стадиях его полимеризации исследовали методом ЭПР. Для исследований брали образцы частично отвержденного связующего, причем температуру термообработки привязывали к температурному интервалу эндозффекта, фиксируемому при отверждении этого состава. На спектрах ЭПР обнаружили два типа линий сверхтонкой структуры с различными параметрами, обозначаемые далее структурами А и Б. В частности, для комплексов, содержащих ионы Cu^{2+} , характеристики спектров ЭПР приведены в таблице. Константы сверхтонкой структуры определяли с использованием в качестве внутреннего эталона ионов Mn^{2+} в MnO .

Параметры сверхтонкой структуры спектров ЭПР для систем на основе олигомеров, содержащих ионы Cu^{2+}

Тип структуры	g_{\perp}	g_{\parallel}	A_{\parallel}
А	2,040	2,19	197
Б	2,031	2,264	172

Результаты анализа литературных данных свидетельствуют о близости структуры типа А к характеристикам тетрааминных комплексов меди [2]. Подобное строение имеет металлокомплексный фрагмент в структуре модифицированного олигомера. В результате исследования образцов композиции, находящейся на разных стадиях отверждения, выявили, что начиная с температуры, близкой к температуре максимума экзотермического эффекта, в реакционной системе наблюдается постепенный переход структуры А в Б. Соответствующие температурные и временные зависимости приведены на рис. 6, 7.

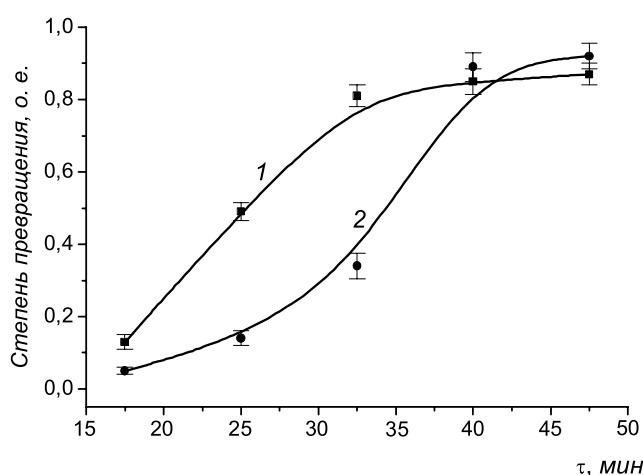


Рис. 6. Кинетика перехода металлокомплексного фрагмента в составе модифицированного олигомера ЭД-24 с тетрааминной формы (структура А) в хелатную (структура Б) в процессе отверждения при атмосферном давлении; $T = 393 \text{ K}$; 1 – комплексное производное Cu^{2+} , $T = 423 \text{ K}$; 2 – комплексное производное Ni^{2+}

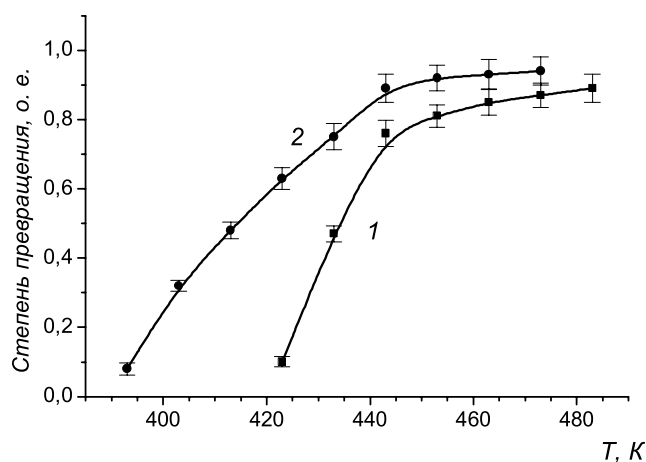


Рис. 7. Температурная зависимость степени перехода металлокомплексного фрагмента в составе модифицированного олигомера ЭД-24 с тетрааминной формы (структура А) в хелатную (структура Б) в процессе отверждения при атмосферном давлении: 1 – комплексное производное Cu^{2+} ; 2 – комплексное производное Ni^{2+}

На полученных экспериментальных кривых сильно выражен участок ускорения процесса. Характерно, что равновесная степень перехода структуры А в Б для всех изученных образцов оказалась очень высокой – 80–90 %.

Судя по параметрам соответствующих структуре Б спектров ЭПР, она отвечает строению аминокислотного комплекса Cu^{2+} с двумя хелатными циклами. Такая идентификация строения металлокомплексного фрагмента полимера является предположительной.

По мере перехода структуры А, свойственной модифицированному олигомеру, в структуру Б, в отверждающейся системе частично восстанавливается некоторая концентрация аминокислотных групп, дающих на ИК-спектре полосу поглощения $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$, аналогичную наблюдаемой в спектре аминокислоты. В то же время фиксируется увеличение содержания карбонильных групп, для которых максимум их поглощения ($\sim 1720 \text{ см}^{-1}$) смещается к более низкой частоте. Согласно литературным данным одна из возможных трактовок этого заключается в том, что карбонильные группы, демонстрирующие поглощение на пониженной частоте, входят в состав комплекса [3].

Выводы

Результаты сопоставления данных ИК-спектроскопии, ДТА и ЭПР позволяют предположить, что при отверждении эпоксидных олигомеров, модифицированных аминокислотными комплексами металлов, помимо формирования сетки за счет раскрытия эпоксидных циклов, происходит переход тетрааминной структуры металлокомплексных фрагментов в хелатную. Это создает предпосылки для формирования абразивных и антифрикционных композитов, представляющих собой двухуровневые системы, способные к обратимому изменению структуры и свойств в переменных внешних условиях.

Наведено результати дослідження процесу отвердження эпоксидних олигомерів, модифікованих амінокомплексами металів, методами ДТА, ІЧ-спектроскопії та ЕПР.

Ключові слова: модифіковані эпоксидні олигомери, комплекси металів, отвердження.

The paper deals with peculiarities of curing of epoxy oligomers, modified by metal amine complexes, studied by DTA, IR-spectroscopy and EPR.

Key words: modified epoxy oligomers, metal complexes, curing.

Литература

1. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М., 1966. – 320 с.
2. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986.
3. Minkin V.I., Mikhailov I.E. Rearrangements in amidines and related compounds // The chemistry of functional groups. Vol. 2. The chemistry of amidines and imidates. – New Yourk: J. Wiley interscience. – 1991.– P. 527–621.

Поступила 25.05.12

УДК 621.921.34–492.2:539.215

Г. А. Петасюк, канд. техн. наук, **В. И. Лавриненко**, д-р. техн. наук,
О. О. Пасичный, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

МЕТОДИКА АПОСТЕРИОРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛМАЗОВ В РЕЖУЩЕМ СЛОЕ КРУГА

Изложена суть метода определения относительной объемной концентрации алмазного порошка в режущем слое изготовленного шлифовального круга. Метод основан на цифровой обработке электронной фотографии шлифа режущего слоя. Приведены результаты экспериментальной проверки метода.

Ключевые слова: алмазный порошок, шлифовальный круг, режущий слой, относительная концентрация, шлиф, 3D модель, сфера, параллелепипед.

Введение

Относительная концентрация абразивного материала в режущем слое шлифовального круга является важной интегральной характеристикой инструмента. Она относится к параметрам, на основании которых осуществляется оптимизация режимов алмазно-абразивной обработки.

Концентрация алмазов характеризуется их содержанием по массе в рабочем слое и является основным показателем, определяющим стоимость алмазно-абразивного инструмента [1]. Содержание по массе алмаза (в каратах) в инструменте рассчитывают по формуле

$$A = \frac{4,4}{100} VK, \quad (1)$$

где V – объем алмазоносного слоя, см^3 ; K – концентрация алмазов, %; 4,4 – содержание алмаза в 1 см^3 рабочего слоя, принимаемое за 100%-ю концентрацию, карат. Из анализа формулы (1) следует, что концентрация алмазов и их содержание по массе в рабочем слое являются взаимосвязанными характеристиками. Располагая одной из них, можно рассчитать другую. Так, если известно содержание по массе алмазного порошка, его концентрацию в режущем слое круга можно определить из формулы (1):

$$K = \frac{100 A}{4,4 V}. \quad (2)$$

Исходными данными для прогнозируемого значения относительной объемной концентрации алмазных порошков в режущем слое круга согласно формуле (2) являются объем режущего слоя круга, вес содержащегося в нем алмазного порошка и весовое