

## Література

1. Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys / V. S. Gavrilova, E. A. Pashchenko, S. V. Zhil'tsova, et al. // *Journal of Superhard Materials*. – 2017. – N 6. P. 44–58.
2. Влияние наполнителей и материалов субстрата на структуру полимерной матрицы эпоксидно-полисилоксанового композита / В. С. Гаврилова, Е. А. Пашченко, В. И. Штомпель и др. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения*. – Сб. науч. тр. – Выпуск 17. – К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля, 2014. – С. 501–506.
3. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов. – К.: Наукова думка, 2008. – 248 с.

Надійшла 11.07.19

## References

1. Gavrilova, V.S., Pashchenko, E.A., Zhil'tsova, S.V., et al. (2017). Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys. *J. of Superhard Materials*, 6, P. 44–58.
2. Navrylova, V. S., Pashchenko, E.A., Shtompel, V.I., et al. (2014). Vliianie napolnitelei i materialov substrata na strukturu polimernoї matritsy epoksidno-polisiloksanovogo kompozita [The influence of fillers and substrate materials on the structure of the polymer matrix of epoxy polysiloxane composite]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument — tekhnika i tekhnologiiia ego izgotovleniia i primeneniia*. — *Rock cutting and metalworking tools — technique and technology of its production and application*, 17, 501–506 [in Russian].
3. Shtompel, V. I., & Kercha, Yu. Yu. (2008). *Struktura lineinykh poliuretanov [Linear polyurethane structure]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

УДК 621.921

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-510-513

Є. О. Пашченко, д-р техн. наук, В. М. Бичихін; Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко, В. В. Шатохін, О. В. Лажевська, І. В. Лещук, кандидати технічних наук, А. М. Черненко, С. В. Скороход, Н. А. Щур, А. Г. Довгань, О. М. Кошкін

*Институт надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
04074, Київ, e-mail: lab6\_1@ukr.net*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕНІЛЕНОВИХ ОЛІГОМЕРІВ СТРУКТУРОВАНИХ МОНТМОРИЛОНІТОМ

*Запропоновано використання монтморрілоніта як наповнювача для отримання матеріалів інструментального призначення. Отримано олігомерні сполуки на основі фенілену, структуровані даним наповнювачем. За впливом кількості введеного монтморрілоніта на коливання атомних угруповань ланцюгів олігофенілена вивчена структура отриманого композиційного олігомера. Показана також інтеркаляція алюмосилікатних шарів в міжланцюговий простір олігофенілена.*

**Ключові слова:** олігомер, наповнювач, інструментальний композит, олігофенілен, монтморрілоніт

### **Вступ**

Монтмориллоніт – один з досліджуваних наповнювачів для полімерів. Дослідницький інтерес до нього пов'язаний з декількома моментами: 1) підвищення необхідних властивостей полімерного матеріалу при введенні наповнювача; 2) особливості поведінки монтмориллоніта в розчинах полімерів 3) доступність сировини.

Щодо першого з зазначених пунктів, то введення монтмориллоніта в полімери і олігомери може приводити до підвищення механічних властивостей прискорення процесу релаксації, а також до підвищення теплостійкості композиційних матеріалів. Причини останнього явища до кінця не з'ясовані. Можливо, це збільшення теплостійкості має три причини: 1) шари монтмориллоніта виступають центрами кристалізації полімеру 2) змінюється кількість стадій термічного розкладання монтмориллоніта і самі стадії зсуваються в область вищих температур 3) монтмориллоніт в полімерах може утворювати фрактальну структуру за рахунок процесу послідовного розшарування, а фрактальність надає матеріалам підвищені механічні властивості і теплостійкість.

В основі підвищення необхідних властивостей, найчастіше, лежить важлива особливість монтмориллоніта, а саме те, що його кристалічна решітка може розшаруватися (ексфоліювати) в полімері (в процесі полімеризації), в полімерній рідкій суміші або при синтезі олігомерів. В основі ексфоліації лежить процес інтеркаляції – входження молекул полімеру або олігомеру з розчину в міжшаровий простір кристалічної решітки монтмориллоніту.

Підвищення вищезгаданих властивостей шляхом введення монтмориллоніту може бути цікавим з точки зору розробки матеріалів, в яких потрібно поєднання механічної стійкості та можливості протистояти великим температурам, наприклад, для інструментальних матеріалів. Як полімерну основу для таких матеріалів можливо використовувати поліфенілені – полімери, які також мають даний комплекс властивостей.

Метою даної роботи було вивчення процесу синтезу та структури олігомерів на основі фенілену, що містить монтмориллоніт як наповнювач, а також вплив на цей процес кількості введеного наповнювача.

### **Експериментальна частина**

Для того, щоб вивчити вплив кількості введеного наповнювача олігомери на основі фенілену, що містять монтмориллоніт, були отримані наступним чином:

- 1) наважки монтмориллоніта 5; 10; 20; 30 г додавали в 100 г води, після чого розчини гріли при температурі 40 °С протягом 4 діб; паралельно з цим 4 наважки фенілену по 25 г розчиняли в 100 гр 10%-ого водного розчину лугу при температурі 60°С і постійному перемішуванні протягом цього ж часу;
- 2) після 4 діб набряклий у воді монтмориллоніт додавали в 100 г розчину фенілену; отриману суміш перемішували і витримували при температурі 80 °С протягом доби;
- 3) через добу випадав осад олігомера на основі фенілену з монтмориллонітом, після чого його відфільтровували і сушили до тих пір, поки втрата маси при сушінні не стала менше, ніж 0,0002 г.

Структуру олігомери вивчали за допомогою даних ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри олігофенілена реєструвалися на Фур'є-спектрометрі Bruker в області 400–4000 см<sup>-1</sup>. Зразки матеріалу пресувалися в таблетки з оптично чистим бромистим калієм в співвідношенні 1: 3 по масі. Обробка отриманого сигналу з емісійного елемента спектрометра здійснювалася за допомогою Фур'є-перетворення, що значно прискорило проведення аналізів і дозволило отримати великий ряд даних.

### Результати та обговорення

ІЧ-спектри синтезованих олігомерів, а також спектр фенілену і спектр монтмориллоніта показані на рис. 1:

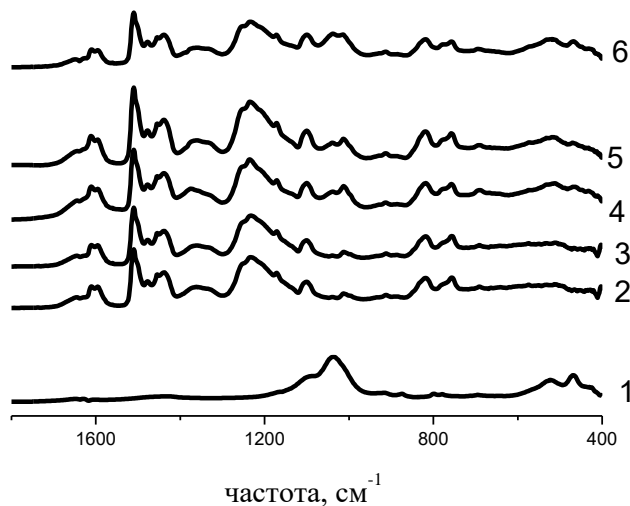


Рис. 1. Вплив кількості введеного монтмориллоніта на структуру олігофенілена, де 1 – спектр монтмориллоніта, 2 – спектр фенілену, 3, 4, 5, 6 – спектр олігомера, що містить 5, 10, 20, 30 гр монтмориллоніта відповідно

На рис. 1 видно, що росте інтенсивність смуг, які характеризують коливання наступних атомних груп: C=C ароматичного кільця ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1513\text{ cm}^{-1}$ ), C-H в аліфатичній групі ( $1478\text{ cm}^{-1}$ ), аліфатичного містка  $-\text{CH}_2-$  ( $1436\text{ cm}^{-1}$ ), площинне коливання групи  $-\text{OH}$  ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ), розтягування фенольного угруповання C-C-OH ( $1234\text{ cm}^{-1}$ ), групи OH в  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ( $1012\text{ cm}^{-1}$ ), викривлення зв'язку Al-Al-OH ( $916\text{ cm}^{-1}$ ), викривлення зв'язку Si-O ( $529$  і  $500\text{ cm}^{-1}$ ). При цьому лінії, що описують коливання атомної групи Si-O в монтмориллоніті, в спектрах олігомерів зміщуються в бік більш низьких частот  $514$  і  $470\text{ cm}^{-1}$ .

Залишається незмінною інтенсивність смуг, що описують коливання таких атомних груп: C=C ароматичного кільця ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1536\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$ ), площинні коливання OH-групи ( $1330\text{ cm}^{-1}$ ), C-O ( $1170\text{ cm}^{-1}$ ), ефірного зв'язку C-O-C ( $1106\text{ cm}^{-1}$ ), C-O в  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ( $1039\text{ cm}^{-1}$ ).

Аналізуючи ці дані можна припустити, що структура синтезованого олігомеру може мати два види (рис. 2).

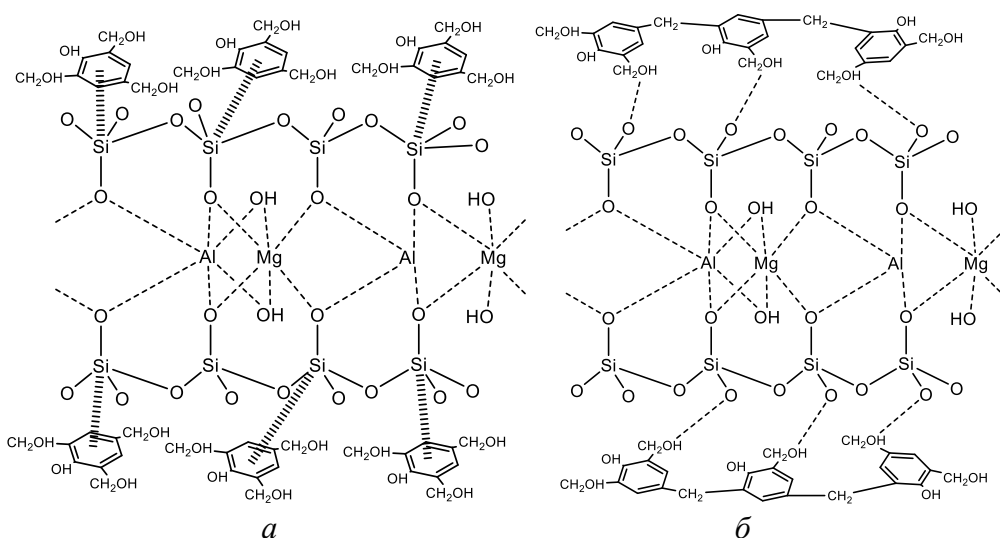


Рис. 2. Координаційні структури в олігомері на основі монтмориллоніту і фенілену

Введення монтмориллоніту слабо впливає на процес олігомеризації фенілену, але при цьому впливає на його структуру – особливо, це стосується алюмосилікатних пакетів монтмориллоніту. Можливо, при розшаруванні ці шари координують навколо себе молекули

фенілену і олігомеру. При цьому можливо відбувається два типи координації: 1) координація ароматичних кілець фенілену з кремнієм (рис. 2 а); 2) координація фенольних і метоксільних груп олігомеру навколо кисню (рис. 2 б).

### **Висновки**

Були синтезовані олігомери на основі монтмориллоніту і фенілену. Показана можливість розшарування монтмориллоніту в олігомері після синтезу. Результати вивчення ІЧ-спектрів дають можливість припустити, що існує два типи структур в олігомері. При цьому при підвищенні концентрації монтмориллоніту відбувається перехід однієї структури в другу.

*Предложено использование монтмориллонита как наполнителя для получения материалов инструментального назначения. Получены олигомерные соединения на основе фенилена, структурированные данным наполнителем. По влиянию количества введенного монтмориллонита на колебания атомных группировок цепей олигофенилена изучена структура полученного композиционного олигомера. Показана также интеркаляция алюмосиликатных слоев наполнителя в межцепное пространство олигофенилена.*

**Ключевые слова:** олигомер, наполнитель, инструментальный композит, олигофенилен, монтмориллонит.

**E.O. Pashchenko, V.M. Bychykhin, D.O. Savchenko, S.A. Kukhareno, V.V. Shatokhin, O.V. Lajevska, I.V. Leshchuk, A.M. Chernenko, S.V. Skorohod, N.A. Shchur, A.G. Dovgan, O.M. Koshkin**  
V. Bakul Institute for Superhard Materials NASU, 2, Avtozavodska str., 04074, Kiev, e-mail: lab6\_1@ukr.net

### **STUDYING OF PHENYLENE'S OLIGOMERS STRUCTURED WITH MONTMORILLONITE**

*The usage of montmorillonite as a filler for obtaining materials for instrumental purposes is proposed. Oligomeric compounds based on phenylene, structured by the filler are obtained. The structure of the obtained composite oligomers was studied with the influence of the montmorillonite's amount on the vibrations of the atomic groups of oligophenylene's chains. Intercalation of aluminosilicate layers into the interchain space of oligophenylene is also shown.*

**Key words:** oligomer, filler, instrumental composite, oligophenylene, montmorillonite

Надійшла 10.07.19

УДК 621.921

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-513-516

**Є. О. Пашченко, д-р техн. наук, В. М. Бичихін; Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко, В. В. Шатохін, О. В. Лажевська, І. В. Лещюк, кандидати технічних наук; А. М. Черненко, С. В. Скороход, Н. А. Щур, А. Г. Довгань, О. М. Кошкін**

*Институт надтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, вул. Автозаводська, 2,  
04074, Київ, e-mail: lab6\_1@ukr.net*

### **ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА НА СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ В ОЛІГОМЕРІ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛЛОНІТУ ТА ОЛІГОФЕНІЛЕНУ**

*Досліджено вплив монтмориллоніту на структуру олігомеру на основі фенілену. Вивчено вплив рН реакційного середовища на формування структури отриманого композиційного олігомера. Показано, що підвищення концентрації лужного розчину вихідного олигофенилена приводить до зростання молекулярної маси органічних фрагментів олигомера. При цьому відбувається розшарування монтмориллоніта на складові алюмосиликатні пакети. Також було запропоновано механізм утворення додаткових зв'язків типу -Si-O-C- між феніленовими і алюмосиликатними фрагментами. Дані припущення обґрунтовуються результатами ІЧ-спектроскопії.*

**Ключові слова:** олігомер, наповнювач, інструментальний композит, олигофенілен, монтмориллоніт