

3. Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы: Справ. / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева / Под ред. Н. А. Торопова. – М.–Л.: Наука, 1965. – 546 с.

Надійшла 27.03.19

### References

1. Matveev, G. M., & Elkin, T. B. (1971). Termodinamicheskiy analiz reaktsiy silikatoobrazovaniya v sisteme PbO–SiO<sub>2</sub> [Thermodynamic analysis of silicate formation reactions in the PbO – SiO<sub>2</sub> system]. *Stekloobraznyye sistemy i novyye stekla na ikh osnove – Glassy systems and new glasses based on them*. М.: VNIIESM, 25–36 [in Russian].
2. Vlasov, A. G., Florinskaya, V. A., & Venediktov, A. A. (1972). *Infrakrasnyye spektry neorganicheskikh stekol i kristallov – Infrared spectra of inorganic glasses and crystals*. L.: Khimiia [in Russian].
3. Tоропов, N. A., Barzakovskiy, V. P., Lapin, V. V., & Kurtseva, N. N. (1965). *Diagrammy sostoyaniya silikatnikh sistem. Dvoynyye sistemy: Spravochnik – State diagrams of silicate systems. Binary Systems: Handbook*. N. A. Tоропов (Ed.). Moskwa–Leninhrad: Nauka [in Russian].

УДК 621.921:547.639

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-505-510

**В.С. Гаврилова**, інж.; **С. В. Жильцова**, канд. хім. наук<sup>2</sup>; **Є.О. Пащенко**, д-р техн. наук<sup>1</sup>,  
**В. І. Штомпель**, д-р. хім. наук<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
04074 м. Київ, Україна, e-mail: vsdavrilova@gmail.com

<sup>2</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул. 600-річчя, 21,  
21021 м. Вінниця, Україна

<sup>3</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, вул. Харківське шосе, 48,  
02000 м. Київ, Україна

## ВПЛИВ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ЕПОКСИДНО- ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ КОМПОЗИТІВ З МЕТАЛЕВИМИ ПІДКЛАДКАМИ НА СТРУКТУРУ МЕЖІ ПОДІЛУ ФАЗ

Проведено рентгеноструктурне дослідження епоксидних нанокompatитів з різним вмістом полісилоксанових частинок та високодисперсного вуглецевого наповнювача, які були нанесені на поверхні сталі 12Х18Н10Т, сплаву алюмінію Д16, сплаву титану ВТ1-0 та молібдену. Показано, що взаємодія епоксидного полімеру, модифікованого 3 мас.% полісилоксанових частинок, яка відбувається з поверхнями всіх матеріалів, приводить до зміни структури межі поділу фаз, тоді як чистий епоксидний полімер не взаємодіє лише з поверхнею молібдену.

**Ключові слова:** епоксидно-полісилоксановий нанокompatит, аморфна структура, аморфно-кристалічна структура, ширококутове розсіювання рентгенівських променів, тверде мастило для холодного пластичного деформування

### Вступ

Експлуатаційні властивості полімерних покриттів, що застосовуються для формування пар тертя, залежать від хімічної природи, геометричних характеристик поверхні виробів та фізико-хімічних характеристик полімеру, які визначаються структурою, сформованою в

результаті взаємодії між полімерною матрицею, наповнювачами і речовинами виробів, на які наносяться покриття [1]. Дані про закономірності формування структури перехідного шару між полімером і підкладкою мають велике значення для розробки антифрикційного матеріалу з підвищеною адгезією до металевих сплавів і високою зносостійкістю інструменту при холодному пластичному деформуванні виробів з них [2].

### Методика експерименту

Було проведено рентгеноструктурне дослідження епоксидного нанокompозиту з різним вмістом ПСЧ і високодисперсного вуглецевого наповнювача (табл. 1) при нанесенні на підкладки із різних матеріалів, перелік яких наведено в табл. 2.

Таблиця 1. Склад зразків композита на основі епоксидного полімеру

№ зразка	Вміст ПСЧ, % (мас.)	Вид антифрикційного наповнювача
1	–	–
2	1	–
3	3	–
4	–	Графіт
5	1	Графіт
6	3	Графіт

Таблиця 2. Перелік матеріалів підкладок, на які були нанесені зразки епоксидно-полісилоксанового композиту

Умовне позначення	Матеріал
Ст	Сталь 12X18H10T
Ti	Титановий сплав BT1-0
Al	Алюмінієвий сплав Д16
Mo	Молібденовий сплав МТС-9

Аморфну і аморфно-кристалічну структуру нанокompозитів досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07. Дослідження проводили з застосуванням рентгенооптичної схеми Брегга-Брентано (на «відображення» первинного пучка випромінювання від поверхні зразків). Максимальна роздільна здатність малокутової рентгенівської камери складала ~ 50–100 нм [3].

Всі рентгеноструктурні дослідження проводили в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні (довжина хвилі  $\lambda = 0,154$  нм), монохроматизованому Ni-фільтром.

### Результати дослідження та їх обговорення

Рентгенівська дифрактограма зразка 1-Ст (ЕП на поверхні сталі 12X18H10T) характеризується проявом дифузного аморфного гало, кутове положення ( $2\theta_m$ ) якого є однаковим ( $2\theta_m \approx 16,5$  град.) з аморфним гало на дифрактограмі чистого зразка 1 (крива 1), але значно меншої інтенсивності (рис. 1, крива 1-Ст). Крім цього, на дифрактограмі зразка 1-Ст присутній дискретний (судячи з кутової напівширини) дифракційний максимум значної інтенсивності ( $2\theta_m = 44,8$  град.), на тлі якого має місце прояв ще одного дискретного максимуму значно меншої інтенсивності у вигляді «плеча» при  $2\theta_m = 43,8$  град. (вершини цих двох дифракційних максимумів вказані стрілками з номером дифрактограми). Крім цього, існує прояв і одного малоінтенсивного дискретного максимуму при  $2\theta_m = 35,9$  град. (крива 1-Ст).

На відміну від зразка 1-Ст, на дифрактограмі зразка 3-Ст спостерігається зміщення аморфного гало з  $2\theta_m \approx 17,2$  град. до  $18,0$  град., а також поява двох дискретних дифракційних максимумів незначної інтенсивності ( $2\theta_m = 34,5$  і  $36,0$  град.) і одного інтенсивного дискретного максимуму при  $2\theta_m = 45,0$  град. (рис. 1, крива 3-Ст).

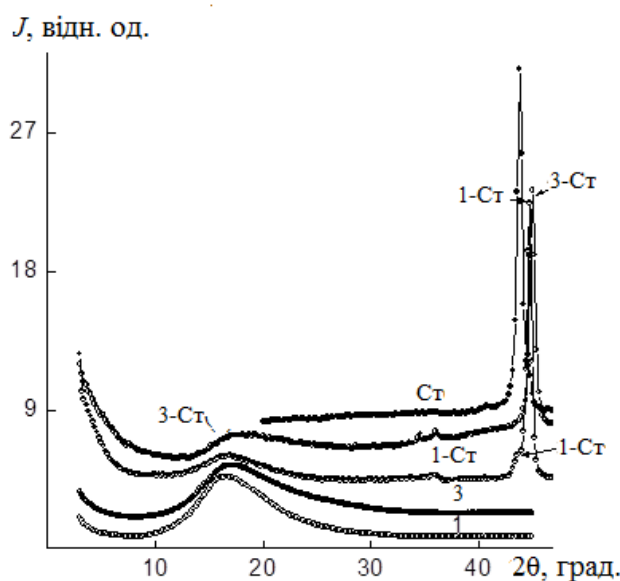


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків епоксидного полімеру (ЕП) та ЕП з 3% ПСЧ вихідних і нанесених на підкладку із сталі 12Х18Н10Т: цифри відповідають нумерації зразків в табл.1, позначення — матеріалу в табл. 2

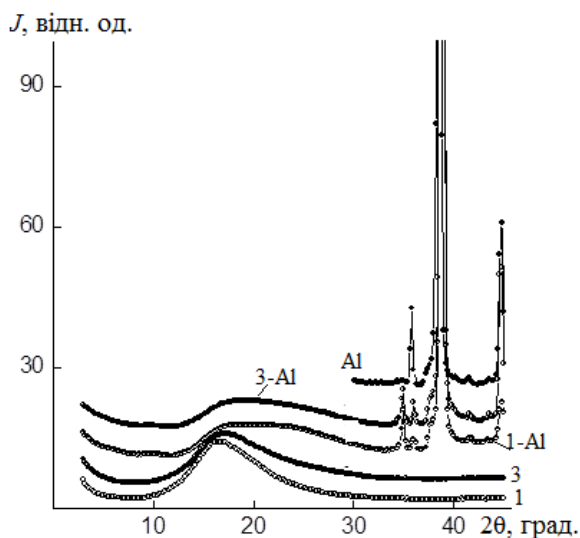


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків епоксидного полімеру та ЕП з 3% ПСЧ вихідних і нанесених на підкладку із алюмінієвого сплаву Д16: цифри відповідають нумерації зразків у табл. 1, позначення — матеріалу в табл. 2

Примітно, що рентгенівська дифрактограма поверхні сталі в області кутів розсіювання ( $2\theta$ ) від  $20$  до  $47$  град. (рис. 1, крива Ст), характеризується проявом лише одного інтенсивного дифракційного максимуму дискретного типу при  $2\theta_m = 43,8$  град. Відповідно до цього, прояв інтенсивного дискретного дифракційного максимуму при  $2\theta_m = 44,8$  град. і одного малоінтенсивного максимуму ( $35,8$  град.) на рентгенівській дифрактограмі зразка 1-Ст вказують на зміну кристалічної структури поверхневого шару сталі в результаті існування взаємодій (переважно водневих зв'язків) на межі розділу ЕП — сталь.

Разом з тим, прояв на дифрактограмі 1-Ст дифракційного максимуму незначної інтенсивності у вигляді «плеча» при  $2\theta_m = 43,8$  град. свідчить про те, що, імовірно, не вся поверхня сталевий пластини покрита ЕП (№ 1 в табл. 1). Більш інтенсивні взаємодії зі сталлю, в порівнянні зі зразком 1, характерні для зразка 3 (3-Ст); при цьому спостерігається зміна як аморфної структури ЕП, судячи зі зміщення аморфного гало в область великих кутів, так і кристалічної структури поверхневого шару сталі. Про це свідчить більш значний зсув інтенсивного дифракційного максимуму дискретного типу зразка 3-Ст (до  $2\theta_m = 45,0$  град.) в порівнянні з дифрактограмою зразка 1-Ст, а також прояв двох малоінтенсивних дискретних максимумів при  $2\theta_m = 34,5$  і  $36,0$  град. (криві 1-Ст, 3-Ст, Ст).

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків 1 і 3, нанесених на пластину з алюмінієвого сплаву Д16, тобто зразків 1-А1 і 3-А1 відповідно, виявлено, що існують значні взаємодії як чистого ЕП (1), так і ЕП з 3% ПСЧ (3) з поверхнею сплаву Д16 (рис. 2).

На це вказує зміна форми аморфного гало в однаковій мірі на дифрактограми 1-А1 і 3-А1 (рис. 2), а також розщеплення малоінтенсивного мультиплетного дифракційного максимуму при  $2\theta_m = 35,8$  град., який знаходиться на дифрактограмі сплаву Д16 (рис. 2, крива А1), на два синглетних максимуми при  $2\theta_m = 35,0$  і  $36,0$  град. (рис. 2, криві 1-А1, 3-А1). Крім цього, інтенсивність прояву дискретного максимуму ( $2\theta_m = 44,8$  град.), що характеризує кристалічну структуру сплаву Д16, на дифрактограмі 1-А1 є істотно меншою, ніж на дифрактограмі сплаву Д16 (рис. 2, криві 1-А1, А1).

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків 1-Ті і 3-Ті зміни кутового положення і форми аморфного гало не виявлено (рис. 3), однак на дифрактограмі зразка 1-Ті існує прояв дифузного розсіювання рентгенівських променів в області кутів від 3,4 до 6,0 град., яке вказує на структурні прояви близько 1,8 нм, викликані взаємодіями ЕП (№ 1 в табл. 2) з поверхнею сплаву титану на межі їхнього розділу.

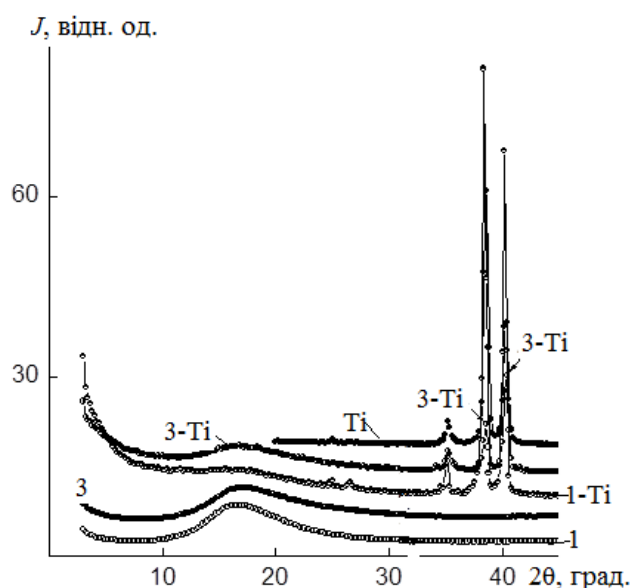


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків епоксидного полімеру (ЕП) та ЕП з 3% ПСЧ вихідних і нанесених на підкладку із титанового сплаву ВТ1-0: цифри відповідають нумерації зразків в табл. 1, позначення — матеріалу в табл. 2

істотно менше, інтенсивність аморфного гало залишилася така ж, як і на дифрактограмі зразка 3 (рис. 3, криві 3, 3-Ті), немає прояву двох малоінтенсивних дискретних максимумів при  $2\theta_m = 24,8$  і  $26,6$  град., проте значно змінилося співвідношення інтенсивностей основних дифракційних максимумів ( $2\theta_m = 38,6$  і  $40,2$  град.), що характеризують кристалічну структуру титанового сплаву, а також істотно зменшилася їхня інтенсивність (рис. 3, криві 3-Ті, Ті). Це є проявом значних взаємодій між ЕП з 3% (за масою) ПСЧ і поверхнею титанового сплаву.

При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм зразків ЕП і ЕП з 3% ПСЧ, нанесених на молибденові підкладки (рис. 4) виявлено, що, судячи з інтенсивності і кутового положення дифракційних максимумів, взаємодії ЕП (зразок 1 в табл. 2) з молибденом не відбувається, тоді як між ЕП з 3% ПСЧ і Мо існує слабка взаємодія. Це знаходить прояв у незначній зміні форми і кутового положення аморфного гало з 17,2 до 17,8 град. і зміщенні в область великих кутів основного дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру молибдену (рис. 4, криві 3-Мо, Мо).

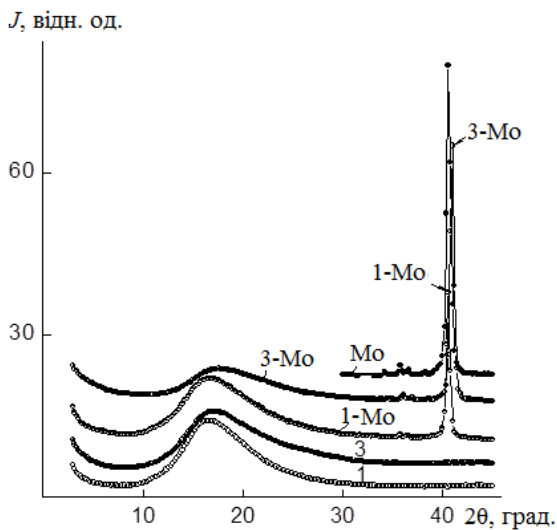


Рис.4. Рентгенівські дифрактограми зразків епоксидного полімеру (ЕП) та ЕП з 3% ПСЧ вихідних і нанесених на підкладку: цифри відповідають нумерації зразків в табл. 1, позначення — матеріалу в табл. 2

Висновок

Загалом, проведений аналіз структурних змін зразків епоксидного полімеру і епоксидного полімеру, модифікованого 3% полісилоксанових частинок, які були нанесені на поверхні сталі 12X18H10T, сплаву алюмінію Д16, сплаву титану VT1-0 та молибдену, в порівнянні з чистими зразками ЕП і ЕП з 3% ПСЧ, виявив, що взаємодія ЕП, модифікованого 3 мас.% ПСЧ, відбувається з поверхнями всіх сплавів, тоді як чистий ЕП не взаємодіє лише з поверхнею молибдену.

Проведено рентгеноструктурное исследование эпоксидных нанокмозитов с различным содержанием полисилоксановых частиц и высокодисперсного углеродного наполнителя, которые были нанесены на поверхности стали 12X18H10T, сплава алюминия Д16, сплава титана VT1-0 и молибдена. Показано, что взаимодействие эпоксидного полимера, модифицированного 3 мас.% полисилоксановых частиц, которое происходит с поверхностями всех материалов, приводит к изменению структуры границы раздела фаз, тогда как чистый эпоксидный полимер не взаимодействует только с поверхностью молибдена.

**Ключевые слова:** эпоксидно-полисилоксановый нанокмозит, аморфная структура, аморфно-кристаллическая структура, широкоугловое рассеяние рентгеновских лучей, твердая смазка для холодного пластического деформирования

V. S. Havrylova, S. V. Zhylytsova, E. O. Pashchenko, V. I. Shtompel  
V. N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine

#### THE EFFECT OF THE INTERACTION BETWEEN THE POLYMERIC MATRIX OF THE EPOXY-POLYSILOXANE COMPOSITES AND METAL SUBSTRATES ON THE STRUCTURE OF THE PHASE SEPARATION BOUNDARY

An X-ray structural study of epoxy nanocomposites with different contents of polysiloxane particles and highly dispersed carbon filler, which were deposited on the surface of steel 12X18H10T, aluminum alloy D16, titanium alloy VT1-0, and molybdenum was carried out. It was shown that the interaction of an epoxy polymer modified with 3 wt.% polysiloxane particles, which occurs with the surfaces of all materials, leads to a change in the structure of the interface, while the pure epoxy polymer does not interact only with the surface of molybdenum.

**Key words:** epoxy-polysiloxane nanocomposite, amorphous structure, amorphous-crystalline structure, wide-angle X-ray scattering, solid lubricant for cold plastic deformation

## 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. Havrylova, 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

*Інститут 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