

Юсупов Зарифджон Нематжонович

канд. физ.-мат. наук, доцент

Худжандский государственный университет

им. академика Б. Гафурова

г. Худжанд, Республика Таджикистан

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВИТИЯ

ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ КОНТАКТОВ

ПРЯМЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Аннотация: в статье приведены результаты исследования развития процесса разрушении адгезионных контактов прямыми физическими методами молекулярная спектроскопия. В результате термоциклирования образца улучшается разрешение в области частот $1450\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, что эти группы образуют водородные связи внутри молекулы десмокола и не участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей.

Ключевые слова: спектр, термоциклизация, десмокол, инфракрасный спектрография (ИК), разрушение образца, параметр, структурный анализ, полоса поглощения, водородные связи.

Молекулярная спектроскопия включает совокупность теоретических представлений и экспериментальных физических методов получения и исследования спектров поглощения, испускания, рассеяния и отражения веществ. Молекулярные спектры представляют собой наблюдаемую в разных диапазонах электромагнитных волн совокупность полос (линий), характеризующихся положением (длина волны или частота пика), интенсивностью и шириной. В соответствии с этим методы молекулярной спектроскопии классифицируются или по областям электромагнитного спектра, в которых наблюдаются спектры (радиоспектроскопия, микроволновая спектроскопия, ИК-спектроскопия и т. д.), или по характеру параметров, изменяющихся в молекулярных системах (спектры ядерного гамма-резонанса, электронные, колебательные, вращательные спектры и т. д.). Любой спектр является специфичным для исследуемого объекта, определяется его стро-

ением, структурой и связанными с ними свойствами. Именно поэтому к основным решаемым методами молекулярной спектроскопии задачам относятся идентификация объектов и количественный анализ [1, с. 2].

Инфракрасная спектроскопия – один из наиболее распространенных методов молекулярной спектроскопии. Длины волн ИК-излучения лежат в диапазоне от 3 мкм до 3 мм. ИК-спектры являются высокоинформативными при проведении идентификационных исследований, для многоатомных молекул инфракрасная спектроскопия – это важный метод структурного анализа, позволяющий получать ценную информацию о характере внутри- и межмолекулярных связей. Важным этапом в развитии инфракрасной спектроскопии стало открытие алгоритма Фурье-преобразования и как следствие создание нового поколения приборов – инфракрасных спектрометров с Фурье-преобразованием. К достоинствам Фурье-спектроскопии относятся значительный выигрыш в энергии, высокие чувствительность, разрешающая способность, а также точность измерения частот, интенсивностей и быстродействие [2, с. 2].

Иногда приходится регистрировать спектры поглощения веществ, нанесенных на поверхности непрозрачных и толстых подложек. В таких случаях применяют метод нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Такой способ основан на поглощении энергии излучения поверхностным слоем прозрачного вещества. Тонкий слой прозрачного клея десмокола на поверхности массивной кожи является элементарным примером (объектом) для исследования по методу НПВО [3, с. 2].

По сравнению со спектроскопиями в видимой и ультрафиолетовой областях инфракрасная (ИК) спектроскопия имеет ряд преимуществ. Во-первых, она позволяет проследить за изменениями всех основных видов связей в молекулах исследуемого материала. Во-вторых, ИК-спектроскопия является неразрушающим методом контроля вещества, при его проведении не происходит никакого разрушения образца ни на молекулярном, ни на надмолекулярном уровнях [4, с. 3].

Еще одной положительной чертой метода ИК-спектроскопии считается то, что полосы поглощения одного и того же типа колебаний атомной группы ве-

щества располагаются в конкретном диапазоне спектра. Например, диапазон 3720–3550 см⁻¹ отвечает за валентных колебания групп – OH. Аналогичным способом диапазон 3050–2850 см⁻¹ характеризует колебания групп -CH, -CH₂, -CH₃ органических веществ. Точное положение максимума полосы поглощения атомной группы в пределах этого диапазона указывает на природу вещества.

Таким образом, число характеристических полос поглощения атомных групп, их интенсивность и положение максимумов, наблюдаемых в спектрах, дают полное представление о строении конкретного соединения или о компонентном составе сложных веществ.

ИК-спектроскопические исследования образцов клеевых покрытий из десмокола на механически обработанной поверхности натуральной кожи были проведены при помощи Фурье ИК-спектрометра VERTEX-80 методом НПВО с разрешающей способностью 4 см⁻¹ [2, с. 3]. Для сравнения параллельно снимались спектры поглощения исходных и подвергнутых предварительному термоциклизации свободных тонких плёнок десмокола.

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения исходной твёрдой плёнки десмокола при комнатной температуре. Как видно из рисунка, в спектре наблюдаются, в основном, валентные колебания групп -CH и -NH, а также обертоны валентных колебаний групп -NH₂⁺. Наблюдаются интенсивные полосы поглощения с основными максимумами 1740, 1535, 1479, 1190, 1085, 965, 730 и серия слабых полос с максимумами 1610, 1395, 1310, 1240 см⁻¹.

При нанесении десмокола на поверхность обработанной кожи и выдержке под давлением 100 МПа в течение 10 мин в рассматриваемом интервале происходит улучшение разрешения полос поглощения, увеличение их интенсивности и сдвиг в сторону низких частот для ряда максимумов полос поглощения.

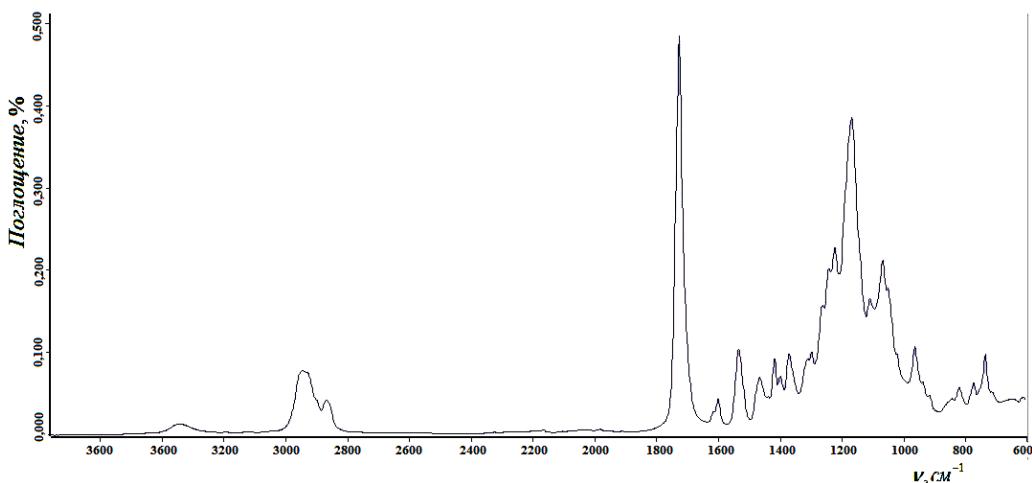


Рис. 1. ИК-спектр исходного десмокола

В ИК-спектре десмокола на поверхности кожи проявляются компоненты полос 1740 см^{-1} с максимумами при 1738 и 1742 см^{-1} (рис 3.7 б). Согласно [5, с. 4], здесь проявляются валентные колебания NH - и OH - групп. Таким образом, можно предположить, что в десмоколе присутствуют молекулы в неионизированной форме. Подтверждением данного предположения является присутствие в спектре исходного десмокола сильной полосы поглощения при 1740 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями $-\text{C=O}$ неионизированной карбоксильной группы.

Полосы поглощения при 1535 , 1470 , 1440 и 1190 см^{-1} в ИК-спектрах десмокола в твердой фазе (на поверхности кожи) и в виде полимерной пленки нами отнесены к валентным колебаниям групп $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, а полоса поглощения при 1600 см^{-1} – к валентным колебаниям групп $-\text{NH}_2^+$.

На рис. 2 приведены ИК-спектры десмокола в области частот $600 - 1800 \text{ см}^{-1}$ после 30 термоциклов. В ИК-спектре десмокола, подвергнутого 30-ти термоциклам, в интервале $1500 - 1700 \text{ см}^{-1}$, наблюдаются интенсивные полосы поглощения Амид I и Амид II с основными максимумами при 1625 и 1565 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями COO^- и деформационными $-\text{NH}_2^+$ групп. Каждая из указанных выше полос является сложной и состоит, по крайней мере, из двух компонент: 1615 и 1630 см^{-1} ; 1568 и 1553 см^{-1} соответственно.

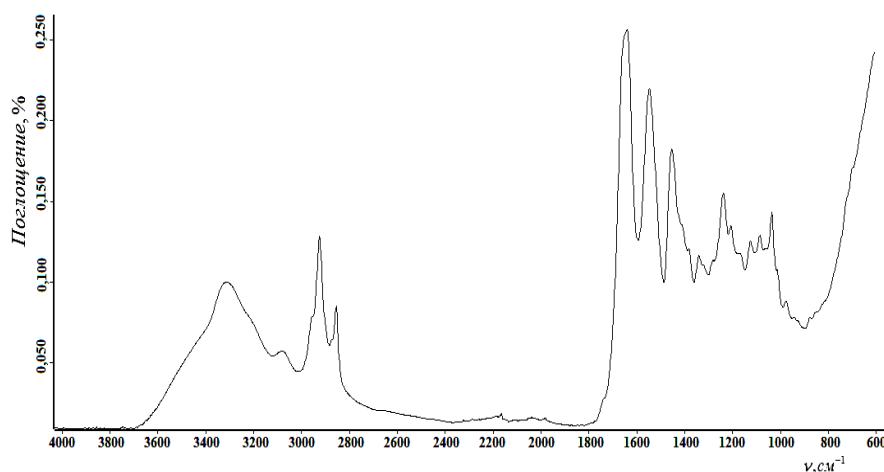


Рис. 2. ИК-спектр десмокола после 30 термоциклов

Нагрев образца до 500С при термоциклировании приводит к преимущественному росту одной из компонент при 1615 и 1568 см⁻¹ соответственно. Кроме того, при переходе от комнатной температуры к 500С в ИК-спектре десмокола в областях частот валентных и деформационных колебаний групп -COO избирательно увеличивается интенсивность полос поглощения 1410, 795, 750 и 730 см⁻¹.

Отметим, что в ИК-спектре десмокола в рассматриваемой области частот при повышении температуры до 500С наблюдается также расщепление полос поглощения при 1450, 1378, 1292, 1038, 835 и 775 см⁻¹ с преимущественным ростом интенсивности одной из двух компонент. По нашему мнению, указанные выше полосы обусловлены в основном различными типами деформационных колебаний групп -CH₂. Как было показано выше, молекулы десмокола в твердой фазе могут существовать в нескольких конформационных состояниях. По-видимому, последнее обуславливает сложную структуру указанных полос, а наблюдаемый рост интенсивности отдельных компонент полос поглощения при повышении температуры свидетельствует об изменении соотношения между различными типами конформеров.

Можно видеть (рис. 3), что значительные изменения при повышении температуры до 50оС при термоциклировании происходят в области частот 1750–950 см⁻¹.

Следует отметить значительное увеличение интенсивностей полос поглощения при 1650, 1595 и 1465 см⁻¹. Интерпретация поглощения в указанном интервале волн для десмокола в литературе отсутствует. Однако проведенные нами исследования показали, что в этот спектральный интервал попадают антисимметричные и симметричные валентные колебания заряженных групп -NH⁺³. Это позволяет предположить, что и в ИК-спектре десмокола полосы поглощения при 1650, 1545 и 1465 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями групп -NH²⁺. Различие в частотах валентных колебаний группы -NH²⁺ можно объяснить, по-видимому, существованием в твердофазном десмоколе молекул с различной пространственной ориентацией этих групп.

Для уточнения нами проведено дополнительное исследование молекулы десмокола методом масс-спектрометрии в попарно-аддитивном приближении. В расчетах проводился учет невалентных и электростатических взаимодействий, водородных связей, торсионных потенциалов.

Характерная особенность десмокола – присутствие пирролидинового кольца. Известно [6, с. 6], что для пирролидинового кольца в твердофазном десмоколе возможны несколько конформаций, связанных с подвижностью атомов C^β, C^γ, C^σ. Кроме того, определенной подвижностью в твердофазной фазе обладает группа -NH²⁺. Пирролидиновое кольцо может находиться в двух формах – экзо- и эндоформах (определяется положением C^γ-атома по отношению к C[′]).

На конформационных картах молекулы десмокола можно выделить два минимума. Они соответствуют эндо-форме с параметрами $\chi_2 = 36^0, d_1 = -1$ (отклонение атомов C^γ и C[′] пирролидинового кольца в одну сторону) и экзо-форме с параметрами $\chi_2 = 36^0, d_1 = -4$ (атомы C^γ и C[′] располагаются по разные стороны плоскости кольца). Особенностью обоих максимумов является их практически равная стабильность.

Таким образом, данные конформационного анализа подтверждают сделанный выше вывод о возможности существования молекул десмокола с различной пространственной ориентацией -NH²⁺. Сопоставление экспериментальных

данных по ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии свидетельствует о том, что при термообработке в твердофазном дискомоле реализуются оба конформера.

Максимальные значения интегральной интенсивности на всех трех участках при температуре 25 – 500С установлены для образцов после 40 термоциклов и минимальные для пленки десмокола в спектре полос при 3720–3600 и 3600–3000 см⁻¹, что свидетельствует о более глубоко протекающем процессе дегидратации и дегидроксилирования данного материала при термообработке.

Для образца десмокола, оставшегося на поверхности кожи после раздира, характерно наличие в спектре полос 1595–1310 см⁻¹, обусловленных валентными колебаниями гидроксилов, связанных линейными и нелинейными водородными связями с соседними OH – группами. В то же время соотношение между изолированными одиночными группами у данного образца различно.

На рис. 3. приведены ИК-спектры десмокола после 50 циклов термообработки.

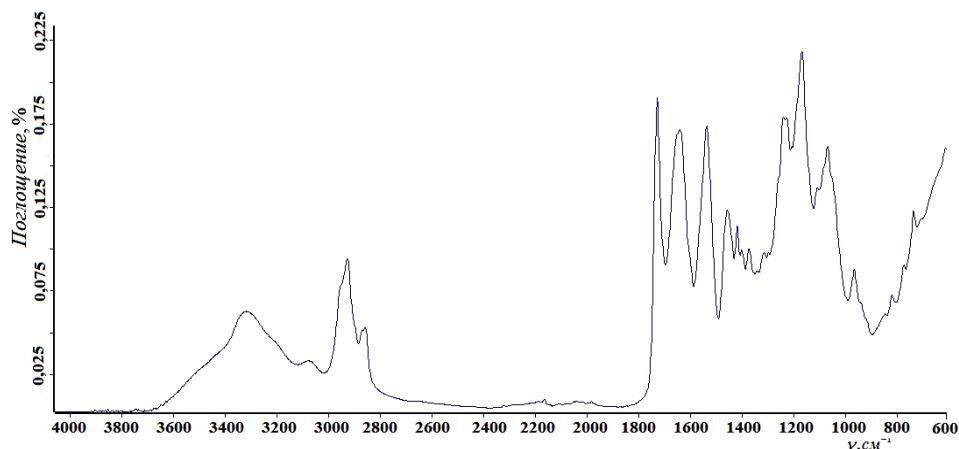


Рис. 3. ИК-спектр десмокола после 50 термоциклов

Как видно, в исходном состоянии (при комнатной температуре, т. е. без термообработки) в ИК-спектре десмокола в указанном выше интервале присутствуют полосы поглощения при 3200, 3320 см⁻¹ и широкая полоса поглощения с основным максимумом при 3375 см⁻¹. Повышение температуры до 500С для циклизации приводит к улучшению разрешения полос поглощения, изменению их полуширин и пищевых интенсивностей, а также сдвигу отдельных полос по-

глощения. Как видно из рис. 3., в спектре десмокола после 50 термоциклов проявляются полосы поглощения 1665, 1540, 1480, 1420 см⁻¹. Мы предполагаем, что полоса поглощения при 1665 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями -NH в плоскости, а 1540 см⁻¹ соответствует первому обертону колебания Амида II.

Известно [4, с. 8], что деформационные колебания групп, участвующих в образовании водородной связи, чувствительны к повышению температуры и, при этом, происходит сдвиг их частоты в сторону меньших волн. В ИК – спектре десмокола при 50 градусной циклизации максимум полосы 1420 см⁻¹ смещается на 10 см⁻¹ в сторону низких частот. Это позволяет сделать вывод о том, что данная полоса в ИК – спектре обусловлена обертоном колебания Амида II. Максимум полосы поглощения при 1380 см⁻¹ смещается до 1395 см⁻¹. Эта полоса поглощения обусловлена валентными колебаниями связей -NH боковых групп. Известно [4, с. 8], что низкочастотные (относительно частоты свободных колебаний) смещения полосы валентных колебаний групп -NH являются спектральной характеристикой водородной связи. Сдвиг максимума полосы 1380 см⁻¹ свидетельствует об увеличении энергии водородной связи с повышением температуры обработки, а величина этого сдвига указывает на межмолекулярный характер этих связей. Отсутствие температурного сдвига компоненты «десмокол-кожа» при 1130, 1065, 970 и 740 см⁻¹ согласуется с тем, что большинство групп -NH участвует в образовании водородных связей внутри молекулы и, наряду с прочными химическими S-S связями, обусловливают жесткость каркаса молекулы десмокола и препятствуют его температурной деформации.

Таким образом, в термоциклизированном десмоколе группы -NH связей участвуют в образовании как внутримолекулярных, так и межмолекулярных водородных связей [7, с. 8].

Заключение.

Сравнение спектров десмокола, приведенных на рис. 2 и рис. 3 показывает, что в результате термоциклирования образца улучшается разрешение в области частот 1450–1750 см⁻¹. Здесь следует выделить сильные сложные полосы с ос-

новными максимумами при 1660 и 1545 см⁻¹. Первая обусловлена валентными колебаниями групп -СО ковалентной связи, и ее положение в ИК – спектре зависит от длины этой связи. При комнатной температуре полоса Амид I в исходном спектре состоит из четырех компонент: основной максимум при 1660 см⁻¹ и три выступа при 1663, 1640 и 1690 см⁻¹. Наличие этих полос поглощения свидетельствует о том, что в структуре молекулы десмокола присутствуют неидентичные связи СО, что, по всей вероятности, обусловлено участием кислорода групп СО в образовании энергетически неравноценных водородных связей. Поскольку в рассматриваемой области нет температурного сдвига полос поглощения (рисунок 1), то можно предположить, что эти группы образуют водородные связи внутри молекулы десмокола и не участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей.

Список литературы

1. Жижин Г.Н. Оптические колебательные спектры кристаллов / Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
2. Циканин А.Г. Применение ИК Фурье спектроскопии НПВО для определения параметров терморадиационного старения полимерных кабельных материалов / А.Г. Циканин // Тезисы докладов IV Баховской конференции по радиационной химии (в рамках Конференции «Физико-химические основы новых технологий XXI века»). – М., 2005. – С. 135.
3. Бабушкин А.А. Методы спектрального анализа / А.А. Бабушкин, Ф.А. Бажулин, А.А. Королев. – М.: МГУ, 1962. – 508 с.
4. Бабков Л.М. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Л.М. Бабков, Г.А. Пучковская. – Киев: Наукова думка, 1989. – 160 с.
5. Алексеев Д.В. Херстовская статистика потока импульсов при разрушении композитов / Д.В. Алексеев, Т.М. Черникова // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Композиты в народное хозяйство России», Барнаул, 1995. – С. 16.

6. Доломатов М.Ю. Таблицы спектральных линий / М.Ю. Доломатов. – М.: Наука, 1977. – 798 с.

7. Абдуманонов А. Изменение надмолекулярной структуры десмокола под действием термоциклов / А. Абдуманонов, М.Х. Эгамов, З.Н. Юсупов // Учёные записки ХГУ им. Б. Гафурова. – 2013. – №1(24). – С. 8–12.