

2. Synthesis of graphene-like structures in hybrid organic-inorganic polymers / D. Savchenko, E. Paschenko, A. Chernenko, O. Lazhevskaya // International conf. EMRS–2013, Warsaw.
3. Получение низкотемпературных керамических композитов с СТМ на основе полиорганосилоксанов / Пащенко Е. А., Черненко А. Н., Шатохин В. В., Лажевская О. В., Савченко Д. А. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. - Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины. 2013. – вып. 16. – С. 535–544.

Поступила 02.06.14

УДК 621.921

**Д. А. Савченко**

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

### **ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИБРИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ИХ КОНТАКТ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КНБ**

*Рассмотрено влияние химических особенностей структуры гибридного олигомера на способность к удержанию зерен кубонита в связующих на его основе.*

*Приведены данные об изменении природы контакта между зерном и связкой, относительного расхода кубонита в зависимости от количества металла, вошедшего в состав гибридного связующего.*

***Ключевые слова:** гибридный полимер, олигофенилен, ванадий, железо, медь, кубический нитрид бора, адгезия.*

#### **Введение**

Гибридные полимеры – особый класс инструментальных материалов способный объединять преимущества полимерных и керамических связующих. Разработанный класс гибридных полимеров на основе олигофенилена и комплексных соединений ванадия, железа и меди показал высокие результаты при использовании в качестве связок для изготовления абразивного инструмента [1]. Это достигается за счет того, что в их структуру входят не только органические фрагменты, представленные полимерными цепочками, но и фрагменты, представленные кластерами и частицами металла. Высокая режущая способность и триботехнические свойства достигаются как за счет особенностей непосредственно структуры материала, так и хорошего адгезионного контакта с зёрнами СТМ, обеспечиваемого структурными особенностями гибридного полимера.

Цель настоящей работы – исследовать взаимосвязь структурных особенностей гибридных материалов на основе ванадия, железа и меди, их адгезионного контакта и зерен СТМ с рабочими показателями разработанных инструментальных композитов на их основе.

#### **Экспериментальная часть**

В основе эксперимента лежала особенность гибридных олигомеров растворяться в неполярных высококипящих растворителях. Это позволяет предварительно покрывать зёрна гибридными связующими и вводить их в шихту для абразивного инструмента на основе того же полимера. При формировании композита в одинаковых условиях спекания, но при различных условиях получения первичного адгезионного слоя рабочие свойства

инструмента зависят от характеристик слоя, что позволяет оценить его влияние на качественном и количественном уровнях.

Олигомеры на основе ванадия, железа, меди массой 100 г растворяли в 100 мл диметилсульфоксида, после чего в раствор помещали 10 г зерен СТМ. Для анализа использовали гибридные олигомеры на основе ванадия, железа и меди с различным содержанием металлических фрагментов (см. таблицу).

#### Содержание металла в гибридном олигомере

Металл – основа гибридного олигомера	Содержание металла в гибридном олигомере, мас. %			
	Ванадий	1,8	9,36	16,92
Железо	5,25	15,3	29,25	40,2
Медь	7,05	12,76	18,48	20,13

Различное содержание металлических фрагментов связано с влиянием начальной концентрации раствора металла на образование гибридного олигомера [1]. В качестве сверхтвердых материалов использовали кубический нитрид бора марки KB зернистостью 125/100. Смесь раствора олигомера и СТМ нагревали при температуре ниже температуры полимеризации гибридных олигомеров – 100 °С в течение 15 мин. При нагревании на зернах СТМ образовалась пленка из олигомера (неэкстрагируемый остаток), которую удалить растворителем невозможно. Адгезионный контакт связки и зерна оценивали по привесу неэкстрагируемого остатка на зернах, а также по данным ИК-спектроскопии и изменению краевого угла смачивания. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Nicolet is10. Покрытые зерна вводили в шихту, основу которой составляли гибридные олигомеры с производными тех же металлов с массой неорганического фрагмента 16,92 г (ванадия), 15,30 (железа), 12,76 ( меди) на 100 г гибридного олигомера. Первичное покрытие зерен позволило нивелировать влияние различной вязкости расплавов различных олигомеров на адгезию связки к зернам, тем самым, мы старались проследить влияние структуры олигомера и межфазного контакта олигомер – зерно на рабочие характеристики инструмента. Для сравнения данных эксперимента использовали связку В2-01, а также связку на основе олигофенилена, не содержащую металлических кластеров. Испытания по удержанию зерен кубонита в связке проводили на модельном стенде.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Зависимости доли неэкстрагируемого остатка гибридного олигомера на зернах кубонита от содержания металла, в олигомере показаны на рис. 1.

Результаты эксперимента свидетельствуют, что чем больше содержание металла, в гибридном олигомере, тем больше доля неэкстрагируемого остатка на зернах кубонита. Наибольшее содержание неэкстрагируемого остатка – 0,24; 0,28 и 0,29 мас. % – наблюдалось в олигомере содержащем в 100 г олигофенилена 20,64; 40,20 и 23,10 мас. % соответственно ванадия, железа и меди. Таким образом, максимальная степень вхождения металла обеспечивает наибольшую долю неэкстрагируемого остатка на зернах.

Влияние содержания металла, в олигомере при синтезе на расход зерен кубонита при шлифовании сплава ЖС-6У кругами 12А2–45 75×10×3 KB 125/100 100% показано на рис.2.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что увеличение содержания металла в гибридном олигомере способствует уменьшению расхода СТМ.

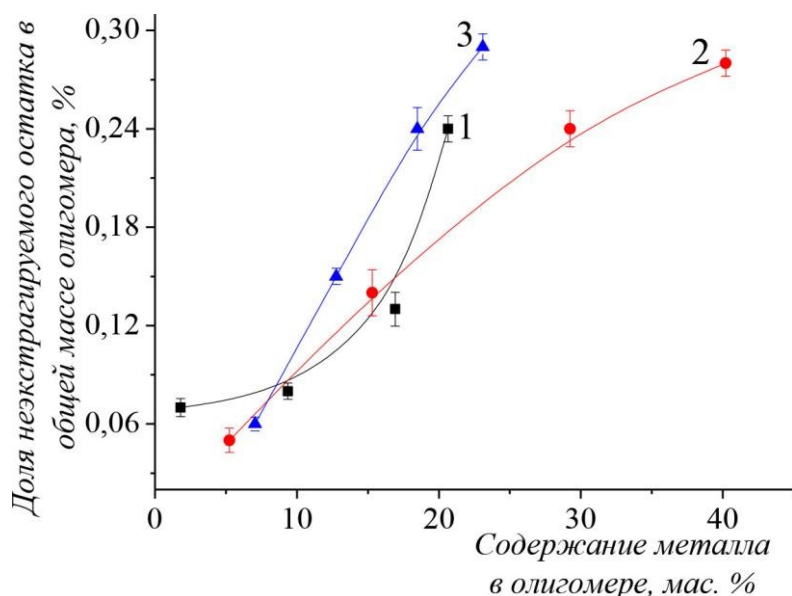


Рис. 1. Зависимости доли неэкстрагируемого остатка на зернах КВ 125/100 от содержания металла в гибридном олигомере на основе: 1 – ванадия; 2 – железа; 3 – меди

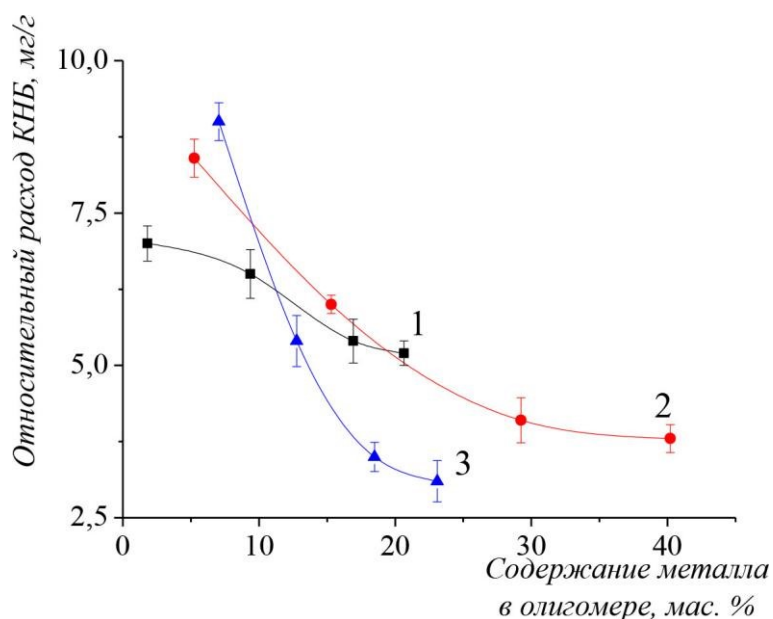


Рис. 2. Зависимости относительного расхода КВ 125/100 от содержания металла в олигомере на основе: 1 – ванадия; 2 – железа; 3 – меди

Сравнив данные рис.1 и 2, приходим к выводу, что чем выше доля неэкстрагируемого остатка на обработанных зернах кубонита, тем выше интенсивность уменьшения расхода СТМ с увеличением содержания металла в олигомере. Так, для производных ванадия, железа и меди наибольшая доля неэкстрагируемого остатка и наивысшая чувствительность стойкости к содержанию металла в связующем наблюдались у меди, а затем у железа и ванадия. Возможно раскрыть причины такого явления смогут данные инфракрасной спектроскопии и измерение краевого угла смачивания обработанных зерен.

Результаты инфракрасной спектроскопии показаны на рис. 3.

В анализе данных инфракрасной спектроскопии особое внимание уделяли трем полосам, соответствующим колебаниям атомных групп  $C=C$  ( $1480\text{ см}^{-1}$ ) в бензольном кольце олигофенилена,  $-C-O-V-$  ( $1400\text{ см}^{-1}$ ) эфирных мостиков между бензольными кольцами олигофениленов и кубическим нитридом бора и  $OH$ -групп ( $1370, 1010\text{ см}^{-1}$ ) олигофенолятов [2]. Изменение их интенсивности обусловлено влиянием неэкстрагируемого остатка

олигомера на зернах КНБ и его расходом в инструменте. На рис. 3 видим снижение интенсивности полос, связанных с  $OH$ -группами (особенно по полосе  $1010\text{ см}^{-1}$ ), а также группами  $C=C$  и  $-C-O-V-$ . Снижение интенсивности колебаний  $OH$ -групп и, напротив, повышение интенсивности полос  $-C-O-V-$  согласно литературным данным [3–5] связано с образованием хемосорбционных контактов между функциональными группами олигофенилена и функциональными группами на поверхности кубонита.

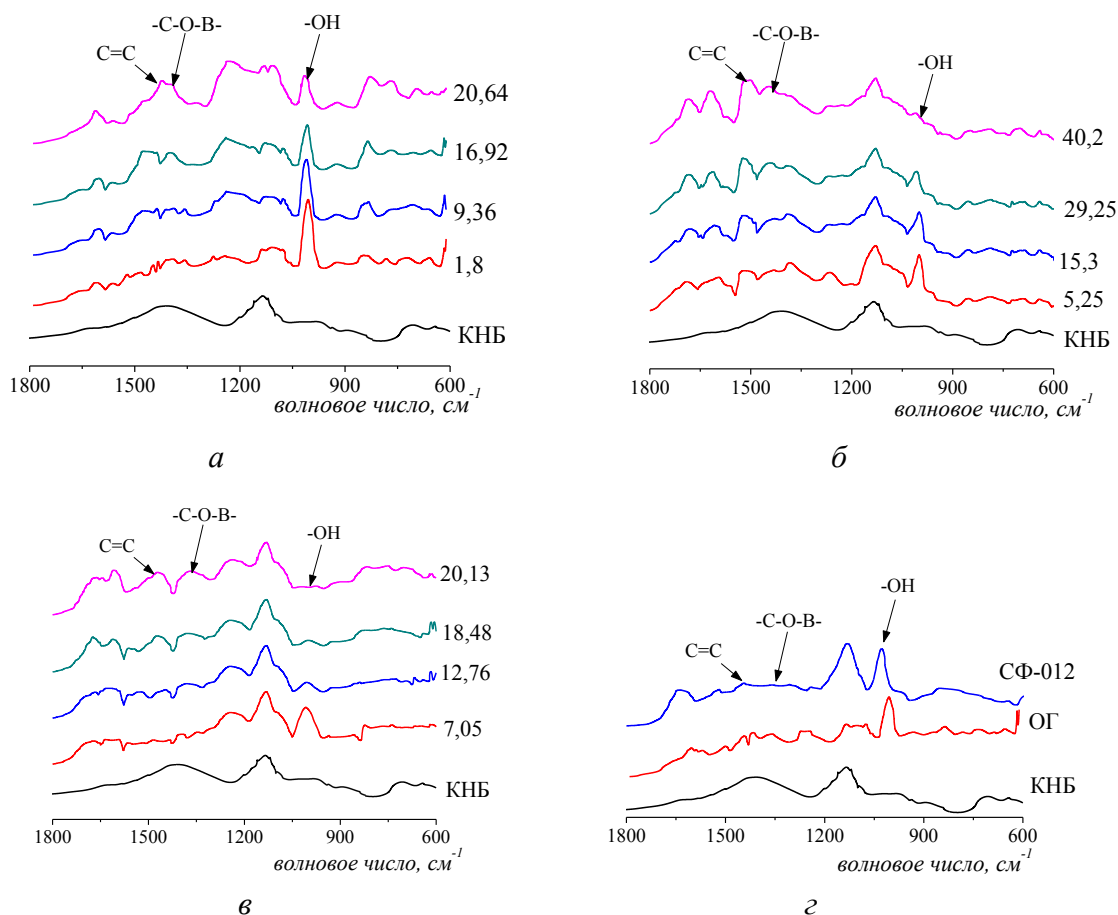


Рис. 3. ИК-спектры олигофенолятов: а – ванадия; б – железа; в – меди; г – олигофенилена, не содержащего кластеров металла и фенол-формальдегидной смолы; КНБ – спектр кубического нитрида бора непокрытого олигомером; ОГ – олигофенилен, не содержащий кластеров металла; СФ-012 – смола фенолформальдегидная; цифры возле спектров – массовое содержание металла в гибридном олигомере, покрывающем зерно

Гидроксильные группы, реагируя с функциональными группами на поверхности кубонита, образуют мостики  $-C-O-B-$ , причем интенсивность линий, соответствующих их колебаниям, повышается. Чем быстрее снижается интенсивность полос, связанных с колебаниями гидроксильных групп, тем быстрее переходит физическая адсорбция олигомера на зернах в химическую. Выбранные металлы по скорости такого перехода можно расположить следующим образом: медь, железо, ванадий. Такой ряд соответствует ранее показанному ряду увеличения доли неэкстрагируемого остатка на зернах СТМ и скорости уменьшения его расхода в инструменте. При этом также повышается интенсивность полос поглощения, связанных с группами  $C=C$ . Это означает [6], что происходит конденсация бензольных колец с образованием небольших сопряженных циклов (2–4 кольца на один сопряженный цикл), которые в дальнейшем при полимеризации могут служить прекурсорами графена и графана. В результате того, что слои графена и графана имеют делокализованную электронную плотность [7], они могут образовывать дополнительный прочный адсорбционный контакт с зернами кубонита за счет электростатических и Ван дер Ваальсовых сил, что также способствует удержанию зерен в связке. Наибольшее повышение интенсивности полосы поглощения, связанной с колебаниями  $C=C$  связей, наблюдали для олигомеров на основе меди и железа, поэтому и расход СТМ в связке для них меньше. Результаты спектроскопии зерен, покрытых олигофениленом, не содержащих металла, а

также смолой СФ-012 указывают на образование адгезионного контакта между кубонитом и связующим, однако этот контакт менее совершенен, чем в случае гибридных олигомеров.

На основе гибридных олигомеров, инкорпорировавших при синтезе максимальное количество металла (при котором наблюдался наилучший адгезионный контакт с зернами кубонита), изготовили абразивный инструмент 12А2–45 75×10×3 КВ 125/100 100%. Исследовали влияние температуры и давления полимеризации на расход кубонита в связке. Для сравнения использовали инструмент на основе олигофенилена, не содержащего металл, и связки В2-01. Результаты эксперимента представлены показаны на рис. 4:

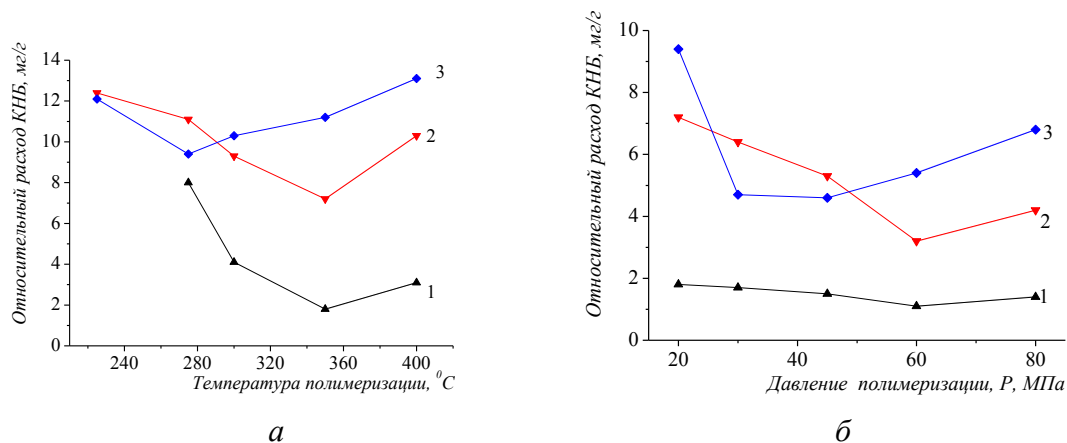


Рис. 4. Зависимости расхода КНБ: а – от температуры; б – от давления полимеризации олигомеров; 1 – гибридный олигомер на основе меди; 2– олигофенилен, не содержащий металлических фрагментов; 3 – связка В2-01

Как видим работа инструмента на основе гибридного связующего и инструмента, на основе негибридного олигофенилена или связующего СФ-012 качественно различается. При полимеризации композитов на основе гибридных олигомеров с наибольшим содержанием металла существует комплекс взаимосвязанных причин уменьшения расхода СТМ, однако прежде всего, это обусловлено описанным сильным адгезионным контактом между зерном и гибридной связкой.

В целом интерпретация данных об адгезии схематически проиллюстрирована на рис. 5.

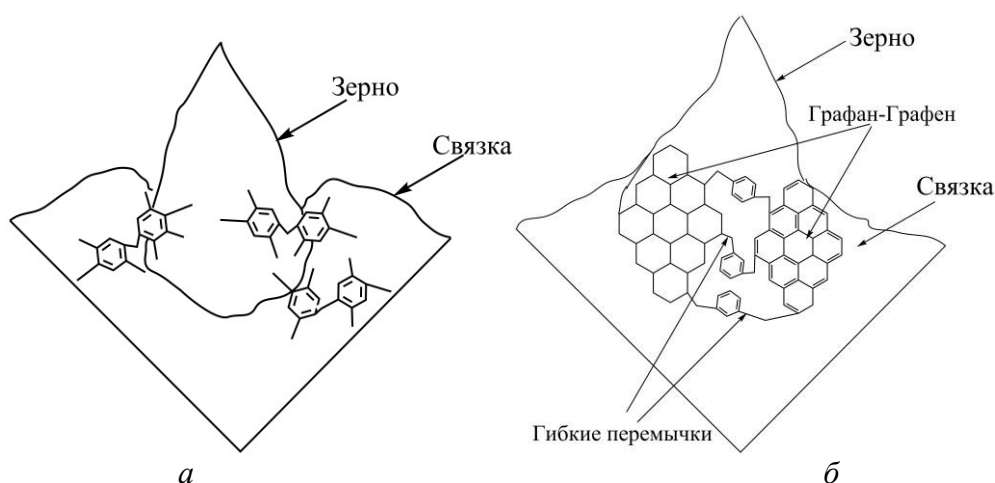


Рис. 5. Схематическое изображение зерна КНБ, погруженного в связующее: а – негибридное; б – гибридное связующее

Качественное различие состоит в том, что в негибридном связующем (рис. 5а) существует небольшое количество швов между зернами СТМ и полимером. При использовании гибридного связующего (рис. 5б) зерно как бы «обжато» участками полимера, которые в случае гибридных связующих на основе ванадия, железа и меди представляют собой графеновые и графановые плоскости [6], соединенные гибкими перемычками из линейных участков полимера. Фрагменты металла, находящиеся в связке, имеют каталитические свойства [11–13] относительно процессов гидрирования-дегидрирования, и тем самым способствуют формированию графеновых и графановых плоскостей, улучшающих физическую адсорбцию. Металлические фрагменты, вероятнее всего, способствуют ориентированию функциональных групп гибридного олигомера в сторону поверхности зерен кубонита, тем самым способствуя образованию хемсорбционных контактов.

### Выводы

Проанализированы причины уменьшения расхода зерен КНБ при использовании гибридного связующего. Предложен механизм формирования совершенного адгезионного контакта путем химической адсорбции функциональных групп гибридного олигомера и полимера на поверхности зерна. В свою очередь, это создает предпосылки для качественного смачивания КНБ олигомером. Способность к хемсорбции, и степень смачивания зависят от содержания металла, в гибридном связующем. Получено доказательство, что с увеличением содержания металла в гибридном связующем количество химических связей между олигомером и зерном увеличивается, в результате чего уменьшается расход СТМ при работе шлифовальных кругов на основе полученных композитов.

*Rozглянуто вплив хімічних особливостей структури гібридного олігомеру на здатність до утримання зерен кубоніту у зв'язуючих на його основі.*

*Наведено дані про зміну природи контакту між зерном та зв'язкою, відносну витрату кубоніту залежно від кількості металу, що увійшов до складу гібридного зв'язуючого.*

**Ключові слова:** *гібридний полімер, олігофенілен, ванадій, залізо, мідь, кубічний нітрид бору, адгезія.*

*The influence of chemical structural features of hybrid oligomers on cBN grains retention in hybrid binders was considered.*

*The data of contact nature changing between grains and bonds, the cBN relative flow rate were presented. It is shown that they were depend on metal amount in hybrid binders.*

**Key words:** *hybrid polymer, oligophenylene, vanadium, iron, copper, cubic boron nitride, adhesion.*

### Литература

1. Савченко Д. А. Гибридные органо-неорганические полимеры как новый класс инструментальных материалов. Оптимизация синтеза и механизм реакции / Д.А. Савченко // Сборник научных трудов. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2013 – Вып. 16. – С. 381–396.
2. Raković D. IR spectra and structure of poly (p-phenylene)-a theoretical study / D. Raković // Solid State Communic. – 1982. – 43. – N 2. – С. 127–129.
3. Yoder M.N. Semiconductors of the future, and the future is now! / M.N. Yoder // Photonics West'95. – Intern. Soc. for Optics and Photonics, 1995. – P. 278–282.

4. Bhattacharya A. Band gap engineering by functionalization of BN sheet / A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, G.P. Das. // Phys. Rev. B. – 2012. – 85. – N 3. – P. 35415–35430.
5. Shi Y. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition / Y. Shi // Nano letters. – 2010. – 10. – N 10. – P. 4134–4139.
6. Synthesis of graphene-like structures in hybrid organic-inorganic polymers / D. Savchenko, E. Paschenko, A. Chernenko, O. Lazhevskaya // Intern. conf. EMRS–2013. – Warsaw, 2013. – P. 33
7. Elias D.C. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D.C. Elias // Sci. – 2009. – 323. – N 5914. – P. 610–613.
8. Schönherr H. Self-assembled monolayers of symmetrical and mixed alkyl fluoroalkyl disulfides on gold. 1. Synthesis of disulfides and investigation of monolayer properties / H. Schönherr, H. Ringsdorf // Langmuir. – 1996. – 12. – N 16. – P. 3891–3897.
9. Kang J. F. Wetting and Fourier transform infrared spectroscopy studies of mixed self-assembled monolayers of 4'-methyl-4-mercaptobiphenyl and 4'-hydroxy-4-mercaptobiphenyl / J.F. Kang, R. Jordan, A. Ulman // Langmuir. – 1998. – 14. – N 15. – P. 3983–3985.
10. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров./ Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 303 с.
11. Mamedov E. A. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks / E. A. Mamedov, V. Cortés Corberán // Applied Catalysis A: General. – 1995. – 127. – N 1. – P. 1–40.
12. Костынюк А. О. Каталитическое окисление метанола на диспергированном в инертной матрице оксидном железо-молибденовом катализаторе / А.О.Костынюк, Н.В.Николенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – №. 5. – С. 25–32.
13. Tu Y.J. Effect of chromium promoter on copper catalysts in ethanol dehydrogenation / Y.J. Tu, C. Li, Y.W.Chen // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 1994. – 59. – N 2. – P. 141–147.

Поступила 02.06.14

УДК 621.921.343

**А. П. Возняковский**, д-р хим наук; **А. В. Калинин**, канд. хим наук; **Л. В. Агибалова**;  
**И. В. Шугалей**, д-р хим наук

ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, Россия

### **НАНОАЛМАЗЫ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ РАДИКАЛАМИ**

Для улучшения диспергирования детонационных наноалмазов (ДНА) в малополярных жидких средах разработана методика функционалирования их поверхности химической прививкой перфторированных радикалов. Методом инфракрасной Фурье-спектроскопии показана эффективность функционализации поверхности ДНА. Методом динамического светорассеяния показана возможность получения устойчивых нанодисперсных вторичных суспензий функционализированных ДНА в этилацетате. Продемонстрировано, что функционализация поверхности ДНА перфторированными радикалами обеспечивает формирование устойчивых вторичных суспензий ДНА в этилацетате.

**Ключевые слова:** Детонационные наноалмазы, функционализация поверхности, вторичные суспензии, седиментационная устойчивость суспензий