

**Є. О. Пащенко*, О. В. Лажевська, Д. О. Савченко,
С. А. Кухаренко, О. М. Кайдаш, Р. М. Курганов,
О. О. Ревво, Н. В. Єльцов**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*lab6_1@ukr.net

Особливості структурних перетворень у полімерах у складі інструментальних композитів у динамічній контактній зоні

Проведено теоретичний аналіз можливості утворення та поведінки короткоживучих структур передруйнування у полімерних матеріалах в умовах високої щільності введеної енергії, характерної для зони динамічного контакту інструментального композита з оброблюваним матеріалом. Показано роль процесів спінової релаксації у формуванні характеристичних часів відгуку полімерних матеріалів на інтенсивне введення енергії. Розглянуто особливості динамічної поведінки полімерних структур у згаданих умовах. Доведено можливість визначення характерного часу, якій обумовлює темп енергообміну між електронною та коливальною підсистемами полімерного зв'язувального матеріалу з використанням методу ядерного магнітного резонансу.

Ключові слова: полімерні матеріали, динамічна поведінка, вільні радикали, спінова релаксація.

ВСТУП

Дослідження особливостей стану речовини в умовах, аналогічних стану контактного шару композитів на полімерних зв'язувальних матеріалах під час абразивного різання, дозволяє створити моделі поведінки полімерних матеріалів різної природи під дією імпульсів енергії, що є актуальним для розробки нових критеріїв удосконалення алмазно-абразивних композитів інструментального призначення.

Найважливішою особливістю високомолекулярних речовин, і насамперед органічних полімерів, що зумовлює їхню поведінку в умовах високої локальної щільності енергії, є сильно виражена анізотропія міцності зв'язків. Для більшості атомів вуглецевого скелета полімеру взаємодія з двома (для вузлових – з трьома) сусідніми атомами вуглецю обумовлена міцними ковалентними зв'язками, а з іншими атомами найближчого оточення – міжмолекулярними силами. В результаті масові розриви зв'язків по об'єму зразка можуть накопичуватися без руйнування макроструктури матеріалу.

Найчастіше ланцюги або ділянки тривимірної сітки полімерних матеріалів під дією високих енергій зазнають гомолітичного розриву зв'язків з утворенням кінцевих фрагментів радикальної природи. Іонний механізм розриву зв'язків набагато менш ймовірний, хоча його роль для неорганічних полімерів може зростати [1, 2]. Природа енергетичного впливу, що викликає утворення радикалів із молекул з насиченою електронною системою, може бути

різною. У хімії високих енергій використовують термічне ініціювання, фотоініціювання, а також активацію під дією іонізуючих випромінювань. Серед основних механізмів утворення радикалів слід згадати також різні форми стимульованого перенесення електронів (електроліз).

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ

Під дією стаціонарного (безперервного) теплового впливу молекули (у разі високомолекулярних сполук – фрагменти макромолекул) послідовно переходять у більш високі коливальні стани доти, поки не буде подолано енергетичний бар'єр, відповідний міцності зв'язків, і молекули не продисоціюють. За цієї форми введення енергії в речовину електронна система залишається в основному в синглетному стані, і в момент виникнення радикалів радикальна пара $[Ra\bullet, Rb\bullet]$ також знаходиться в основному в синглетному стані (рис. 1).

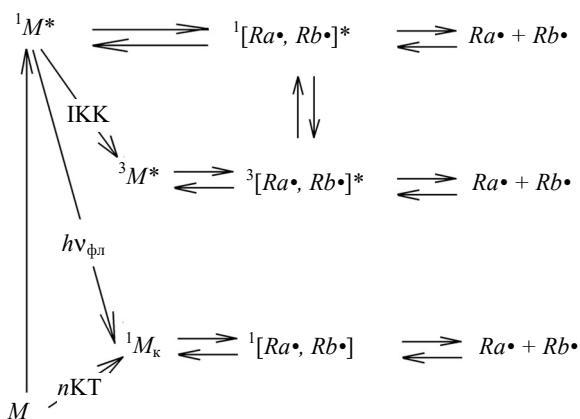


Рис. 1. Схема утворення та розпаду радикальних пар під дією статичного та імпульсного впливу на полімерний матеріал.

Під час фотоініціювання розриву відповідно до правила відбору $\Delta m_s = 0$ і принципу Франка–Кондона збудження відбувається переважно в “гарячий” синглетний стан $^1M_k^*$ (індекс “к” означає коливальне збудження, * – електронне збудження). Безпосередній перехід із стану $^1M_k^*$ у радикальний стан, як правило, не реалізується, оскільки існують інші, ефективніші шляхи скидання надлишкової енергії. Більш імовірним є зворотний перехід електрона в основний електронний стан 1M_k під час флуоресцентного випромінювання. Залежно від контексту (вплив оточення, наявність вільного об’єму, конформаційний стан) молекула (або фрагмент макромолекули) у стані 1M_k здатна з більшою чи меншою ймовірністю утворити два радикальні фрагменти (див. рис. 1).

У разі, якщо різниця енергій між станом $^1M_k^*$ і триплетним станом $^3M_k^*$ не надто велика (за деякими оцінками $E \leq 40$ кДж/моль), то електронна система за механізмом інтеркомбінаційної конверсії через безвипромінювальне скидання енергії може перейти в триплетний стан, що характеризується паралельною орієнтацією спінів. Як правило, триплетні збуджені стани мають значно більші часи життя в порівнянні з часами життя збуджених синглетних станів. У полімерних системах ці характерні часи можуть бути досить великими, щоб можна було говорити про безпосередню участь конкретних ділянок структури полімеру, що знаходяться в триплетному збудженому стані, у відгуку на досить

“швидкі” термомеханічні впливи. Значно більш короткоживучі синглетні збуджені стани, звичайно, впливають на термомеханічну поведінку полімерної сітки, але тільки як “глибоко прихована підоснова явищ” [3, 4].

Однією з можливостей системи, що містить ділянки макромолекули або полімерної сітки в триплетному збудженому стані, є перехід в основний синглетний стан за допомогою емісії фосфоресцентного випромінювання [5]. Інша можливість полягає в утворенні триплетної збудженої радикальної пари, що має істотно більший характерний час життя, ніж синглетні радикальні пари (див. рис. 1). Досить довгоживучі триплетні радикальні пари можуть виступати учасниками процесів, пов’язаних з реалізацією молекулярної рухливості полімерної сітки. З іншого боку, у разі зміни зовнішніх умов та “молекулярного контексту”, а також за досить тривалого зовнішнього впливу відбувається розпад триплетних радикальних пар з утворенням окремих радикалів [6, 7].

Що стосується синглетних радикальних пар, то вони є надзвичайно нестабільними утвореннями. Антипаралельна орієнтація спінів неспарених електронів радикалів синглетної пари робить можливим їхню швидку рекомбінацію. З іншого боку, певній частці “співучасників” синглетної радикальної пари вдається уникнути такого сценарію. Реалізація однієї з цих двох можливостей обумовлена будовою “клітини”, утвореної навколо радикальної пари її молекулярним оточенням. Поділ радикальних пар приводить до появи в системі вільних радикалів. Такий поділ може відбуватися як через дифузійний вихід з “клітини”, так і за естафетним механізмом.

Естафетний механізм виходу радикала з клітини є потенційно швидшим. Він пов’язаний з відривом атома водню (точніше радикала $H\bullet$) від одного із сусідніх вуглецевих атомів, що еквівалентно “стрижку” вихідного радикала на відповідну відстань. Дифузійний механізм ставить можливість розпаду радикальної пари (у даному разі – синглетної) в залежність від молекулярної рухливості аналізованої системи. Наслідком цього є істотна роль характерних часів релаксації кінетичних одиниць системи, пропорційних дифузному радикальному фрагменту. Крім того, дифузійні можливості радикальних фрагментів можуть значно змінюватися внаслідок переходів у характері теплового руху оточуючих ділянок структури, обумовлених швидким локальним введенням енергії, як це відбувається, наприклад, на дискретних мікроділянках поверхні полімеровмісного композита у динамічній контактній зоні.

ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ПОЛІМЕРНИХ СТРУКТУР У РАЗІ ІНТЕНСИВНОГО ВВЕДЕННЯ ЕНЕРГІЇ

Полімерні сітки, як динамічні системи, мають великий набір характерних часів релаксації, що описують численні аспекти молекулярної рухливості щодо різних ієрархічних рівнів побудови їхньої структури. Під час вибору діапазону та методу визначення часів релаксації, суттєвих для нашого аналізу, необхідно враховувати два основні міркування. Перше з них полягає в тому, що оскільки розглядаються процеси в динамічній контактній зоні (наприклад, у зоні абразивного різання), то мають цікавити характерні часи процесів, що протікають на рівні мікровиступів поверхонь, які контактують. Для субмікронних виступів полімерної поверхні за розумних лінійних швидкостей переміщення відносно контрповерхні діапазон таких часів можна оцінити як 10^{-5} – 10^{-2} с. Друге міркування стосується необхідності врахування еволюції спінової системи речовини, оскільки йдеться саме про органічні полі-

мери, що відповідають на будь-який “травмуючий” зовнішній вплив рясним утворенням радикалів різної природи.

Отримані результати однозначно свідчать про особливу роль в процесах, що цікавили авторів, так званого часу спін-спінової (поперечної, ентропійної) релаксації протонів. Часи протонної релаксації добре підходять для опису динамічної поведінки полімерних систем, що “за визначенням” містять велику кількість атомів водню. Характерні значення таких часів для систем, що досліджували, лежать саме в найбільш важливому, з погляду цілей і завдань наших досліджень, інтервалі 10^{-5} – 10^{-2} с. Важливо також, що часи спін-спінової (поперечної, ентропійної) релаксації можна безпосередньо прирівняти до характерних часів перескоків, затримок, переорієнтацій для марківських процесів, що описують молекулярну рухливість в органічних полімерах, а часи спін-решіткової (поздовжньої, енергетичної) релаксації знаходяться з ними в дещо більш складній, але цілком однозначній кореляції.

У динамічній контактній зоні полімерний матеріал знаходиться в умовах дії коротких потужних енергетичних імпульсів, які створюють в мікрооб’ємах матеріалу щільність енергії, що далеко перевищує межу його стабільності під дією статичних впливів. Зрозуміти особливості реакції речовини на подібні екстремальні впливи можна з урахуванням уявлень, що отримали розвиток у хімії та фізиці твердого тіла [8]. Йдеться, зокрема, про те, що в умовах впливу коротких потужних енергетичних імпульсів тепловий рух атомів та атомних угруповань у відповідних мікрообсягах речовини може набувати когерентний характер. Поняття когерентності поширюють також і на динаміку спінової системи речовини. Поняття “потужний” і “короткий” імпульс можуть набувати різного змісту залежно від ієрархічного рівня структурних елементів, які розсіюють енергію, що підводиться. Загалом, стосовно різних систем, йде мова як про “мікро-”, так і про “макро-” когерентність.

Органічні високомолекулярні сполуки досить схильні до когерентної поведінки в умовах високої щільності енергії, що зумовлено наявністю вузько-фокусованих каналів спрямованого поширення збудження (маються на увазі хімічні зв’язки основних ланцюгів). Крім того, в умовах численних оборотних і незворотних розривів зв’язків, утворення синглетних і триплетних радикальних пар, відбуваються активні процеси дифузії та естафетної міграції радикалів. Водночас полімерна речовина підтримує складний динамічний спіновий ансамбль, здатний до прояву спінової когерентності, не обов’язково пов’язаної з когерентністю теплового руху атомів, функціональних груп та ділянок макромолекул [1, 9].

Енергія, що поглинається мікрооб’ємами поверхні композита на полімерному зв’язувальному матеріалі в умовах шліфування або тертя (а саме – за “досить значної” швидкості ковзання та зусилля притиску, “досить значної” глибини різання тощо) дуже велика. Вона, зокрема, досить велика для того, щоб повністю нівелювати різницю у міцності всіх хімічних зв’язків у системі. У такій ситуації рушійною силою, що диктує напрямок скидання надлишку енергії, та взагалі зміни стану системи буде насамперед конфігураційним фактором, аналогічним за своєю природою ентропії в повільних стаціонарних процесах.

З іншого боку, за “відносно невеликих” швидкостей ковзання і зусиллях притиску (уточнити поняття “досить великий” і “відносно невеликий” в даному випадку можна тільки стосовно конкретної ситуації) потік енергії, що сприймається мікрооб’ємами поверхневого шару, все ще перевищує межу “статичної” термостійкості матеріалу, але вже є недостатнім для нівелювання міцності зв’язків. У такому разі поведінку системи визначатиме силовий фактор.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Якщо в діаманітних твердих тілах (до таких належить більшість полімерів) присутні парамагнітні центри (наприклад, радикальні пари та вільні радикали), то внаслідок взаємодії спінів між собою (переходи з переорієнтацією спіна) можливе просторове перенесення магнітного моменту в об'ємі системи [9]. Така спінова дифузія вирівнює локальні відмінності в намагніченості та приводить до експоненційної релаксації навіть у складноорганізованих багатозфазних системах.

Велика кількість парамагнітних центрів у твердотільній матриці є, мабуть, найбільш характерною особливістю стану полімерної речовини в динамічній контактній зоні. Це дозволяє припустити, що в тонких поверхневих шарах полімерів в умовах зони абразивного різання або тертя механізм спінової дифузії буде працювати дуже ефективно, протидіючи сильно вираженій тенденції когерентності, як природній формі самоорганізації речовини у разі імпульсного введення “досить великої” для цієї системи енергії.

Звідси випливає важливий у методичному відношенні висновок, що істотно полегшує використання даних ядерного магнітного резонансу (ЯМР) для інтерпретації поведінки систем, що досліджували: у разі коректного опису порушеного авторами кола явищ достатньо користуватися усередненими значеннями часів релаксації, не вдаючись до трудомісткого і не завжди достатньо надійного розкладання безпосередньо отриманої релаксаційної функції на складові, що відповідають окремим підсистемам у структурі речовини, яку вивчають. Неадитивність експериментально отриманих релаксаційних функцій по відношенню до вкладів окремих підсистем, що розрізняються за своєю молекулярною рухливістю, з урахуванням даної постановки завдання з перешкоди перетворюється на фактор підвищення точності та надійності оцінок. Ця додаткова інформація про спіновий обмін, обумовлений всією сукупністю фізико-хімічних особливостей досліджуваної композиції, багато в чому визначає підтверджену отриманими експериментальними результатами можливість використання даних ЯМР для опису поведінки полімерів у разі імпульсного введення енергії [10].

Для аналізу динамічної поведінки різних кінетичних одиниць у структурі твердого тіла за даними ЯМР використовують кілька різних за природою характеристичних часів. Але для поставлених цілей найбільш прийнятними виявилися два з них, які безпосередньо визначають з функції спаду намагніченості. Обидва ці характеристичні часи придатні для встановлення взаємозв'язку між поведінкою спінової системи матеріалу, з одного боку, і характером теплового руху його атомів і молекул (у разі полімерів – ділянок макромолекул та полімерних сіток), з іншого [11–13]. Особливості теплового руху в системі водночас безпосередньо пов'язані з її динамічною поведінкою та стійкістю в умовах термомеханічних навантажень.

Найбільш загальною особливістю поведінки відкритих систем, до яких, безумовно, відноситься тонкий поверхневий шар полімерного композита в контактній зоні, є їхня схильність до самоорганізації під час швидкого інтенсивного введення енергії. Одним із проявів такої самоорганізації є ймовірне утворення зон спінової когерентності в мікрооб'ємах полімеру, що підпадають під дію потужних коротких енергетичних імпульсів. Іншим аспектом, згідно з припущенням, має бути існування характеристичних часів, що визначають темп спрацювання системи у відповідь на будь-який зовнішній вплив. Особливе значення таких характеристичних часів для опису поведінки матеріалу полягає в тому, що вони обумовлені виключно його фізико-

хімічними особливостями (“внутрішньою природою”) та не залежать від умов навантаження.

Припущення авторів про особливу роль часів спін-спінової ($\tau_{\perp}$) та спін-решіткової ($\tau_{\parallel}$) релаксації протонів у механізмі відгуку досліджених полімерів та композитів на їхній основі на високотемпературний імпульсний вплив підтвердилося під час експериментів. Обидві ці величини прямо пов’язані з процесами спінового обміну та спінової дифузії в полімерах з одного боку, і з тепловими коливаннями, молекулярною рухливістю та конформаційною мінливістю ділянок полімерної сітки з іншого. Отже, дані величини придатні для встановлення взаємозв’язку між характеристиками спінового ансамблю речовини, прямо пов’язаними з поширенням, перерозподілом і скиданням електронного збудження та його “мікромеханічною поведінкою”. На макрорівні, у разі абразивних композитів, це визначає зносостійкість зв’язувального матеріалу та утримання абразивних зерен.

ФІЗИЧНО ОБҐРУНТОВАНИЙ ВИБІР ХАРАКТЕРИСТИЧНОГО ЧАСУ, ЩО ВІДОБРАЖАЄ ТЕМП РЕАКЦІЇ СИСТЕМИ НА ІМПУЛЬСНИЙ ВПЛИВ

Якщо на якісному рівні вибір часів $\tau_{\parallel}$ і $\tau_{\perp}$ (у літературі їх часто позначають T_1 і T_2 , але авторами було вибрано інше позначення для уникнення плутанини з позначенням температури) досить обґрунтований, то їхнє кількісне визначення у цьому разі було нетривіальним завданням. Справа в тому, що температурна і частотна залежність $\tau_{\parallel}$ і $\tau_{\perp}$ надають широкий набір цих величин і фізично обґрунтований вибір пари параметрів, що адекватно відображають цікаві для нас процеси, вимагає додаткового аналізу.

Такий фізично обґрунтований вибір може бути здійснений з найбільш загальних міркувань, а саме з прагнення відкритої системи до самоорганізації, як природної реакції на потужний енергетичний імпульс, а також з принципу повернення збудженої системи (мікрооб’єму полімерної сітки в динамічній контактній зоні) у потенційний мінімум через найбільш можливий швидкий спуск.

Під час аналізу виходили з того, що первинною реакцією полімеру на енергетичний імпульс є електронне збудження, яке потім перерозподіляється на коливальні енергетичні рівні [8], що приводить до фіксованих змін оптичних властивостей, мікромеханічної та теплової поведінки матеріалу та визначає рівень його тепло- та зносостійкості в конкретних умовах експлуатації. З погляду структури полімеру роль характеристичних часів $\tau_{\parallel}$ та $\tau_{\perp}$ полягає в тому, що перше з них описує рухливість сегментів полімерних ланцюгів або сіток, тобто структурних елементів, що безпосередньо формують механо-термічну поведінку системи. Друге характеризує тепловий рух окремих атомних угруповань основних ланцюгів або сітки та, певною мірою, елементарних ланок, що відповідають молекулам вихідного мономеру. Це той ієрархічний рівень будови полімеру, на якому відбувається безпосереднє “перетікання” енергії електронного збудження на коливальні ступені свободи.

Обидва згадані структурні рівні є критичними для формування конкретних експлуатаційних характеристик композита, що працює в умовах динамічної контактної зони. Перший з них пов’язаний з безпосереднім відгуком матеріалу на механо-термічну ситуацію, що задається режимом контактування (абразивного або безабразивного) і природою матеріалу, що обробляють, тобто “величиною сигналу на виході”. Другий визначає темп та кількісні характеристики сприйняття структурою композита потоку енергії, що йде із зони конта-

кту, тобто “величину сигналу на вході”. З цього погляду фізично обґрунтований вибір пари часів $\tau_{||}$ та $\tau_{\perp}$ задає передатну функцію нашої системи.

Якщо виходити з “принципу якнайшвидшого спуску” фазової точки системи до потенційного мінімуму, то природними, мимоволі встановленими значеннями параметрів полімерного матеріалу в контактній зоні будуть величини, що відповідають найбільшій швидкості механо-термічного відгуку, з одного боку, і найбільшій швидкості перерозподілу з іншого. Водночас суттєва не первинна електронно-коливальна взаємодія, а саме перерозподіл енергії до структурно-ієрархічного рівня з великим часом релаксації ($\tau_{||}$), що безпосередньо відповідає за мікромеханічну та термічну поведінку речовини в контактній зоні.

Отже, час поздовжньої (спін-решіткової) релаксації $\tau_{||}$, що адекватно описує стан полімеру в контактній зоні, буде відповідати мінімуму на кривих відповідних температурних і частотних залежностей. До цієї характеристики, що визначає поведінку матеріалу, тобто “вихідний сигнал”, має бути прив’язана характеристика енергетичного “входу”, яку в даному разі інтерпретували як $\tau_{\perp}$. Тобто, під час вибору пари характеристичних часів ($\tau_{||}$, $\tau_{\perp}$) для опису контактної поведінки полімерного композита вибирали мінімальне значення функції $\tau_{||}$ ($\tau_{||}^{\min(T)}$, $T^{\min(\tau_{||})}$). Схема визначення характеристичних величин $\tau_{||}$ і $\tau_{\perp}$, які покладені в основу подальших експериментів по вивченню імпульсної теплостійкості полімерних композитів, показана на рис. 2.

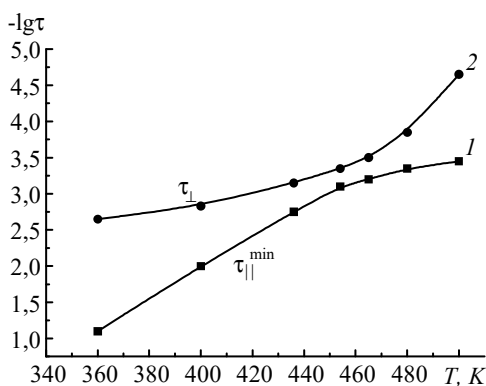


Рис. 2. Залежність положення частотного мінімуму часу спін-решіткової релаксації протонів для зшитого поліетилену низького тиску (1) та відповідного йому часу спін-спінової релаксації протонів (2) від температури

Цікаво, що частоти, яким відповідають визначені пари характеристичних часів, для різних досліджених систем близькі до частот триплет-синглетних осциляцій, що виникають у цих системах радикальних пар (для різних складів доволі часто вони лежать в діапазоні 10^6 – 10^7 Гц).

Мінімальне значення відношення $\tau_{\perp}^{\min(T)}/\tau_{||}^{\min}$ є критерієм максимальної швидкості перерозподілу енергії електронного збудження на коливальні рівні полімерної сітки зв’язувального матеріалу. Визначена таким способом пара характеристичних часів прив’язана до одного певного значення температури, ніяк не пов’язаного з умовами, в яких знаходиться тонкий шар поверхневого композита в динамічній контактній зоні. Однак можна стверджувати, що в умовах швидкого (імпульсного) введення значної енергії контактний поверхневий шар полімеру (фактично – сукупність дискретних мікроосередків) є самоузгодженою системою. Особливості такої системи пояснюються тим, що

вона вже встигла сприйняти на свої електронні та коливальні рівні велику (для неї, тобто з урахуванням її статичної термостабільності) порцію енергії, але ще не встигла відреагувати на неї відповідною зміною характеру теплового руху складових її атомних угруповань та ділянок полімерної сітки.

З наведених вище міркувань про роль характерних часів протонної спінової релаксації у перерозподілі енергії між електронними та коливальними рівнями полімерних сіток, можна стверджувати, що час життя одиничного мікроосередку можна в першому наближенні оцінити як 10^{-5} – 10^{-2} с, Втім, слід відзначити, що передача енергії електронного збудження тепловим коливанням полімерної сітки є багатадійним процесом, перші елементарні стадії якого займають 10^{-13} – 10^{-12} с. У даному ж разі мова йде про характерний час, за який збудження електронної підсистеми речовини встигає реалізуватися у конкретній зміні його механо-термічної поведінки.

Процес енергообміну в динамічній контактній зоні включає значну нетеплову складову, а саме, високі миттєві зсувні навантаження, електронну емісію контртіла, сильні миттєві електромагнітні поля, що створюються мікрооб'ємами речовини, що швидко деформуються. Характерна температура, яка залежить від “темпу спрацювання” системи ($\tau_{\parallel}$, $\tau_{\perp}$ та їхнє відношення) у відповідь на зовнішні впливи визначатиметься в такому разі фізико-хімічною природою речовини, а не умовами навантаження.

Автори припускали, що температура, яка відповідає визначеній парі характеристичних часів $\tau_{\parallel}^{\min}$, $\tau_{\perp}^{\min(tll)}$, буде “динамічним еквівалентом” реальної інтенсивності теплового руху полімерної сітки в контактній зоні. Також припускали, що в межах застосування даної моделі зміна умов контактування (природи матеріалу контрповерхні, швидкості ковзання, зусилля притиску, наявності та властивостей охолоджуючої рідини, для абразивних композицій – речовини, концентрації та розмірів абразивних зерен) впливатиме на ефективну товщину “наднапруженого” (виродженого за розподілом міцності хімічних зв'язків) шару полімерного композита, але не на стан самого шару і процеси, що протікають в ньому (рис. 3).

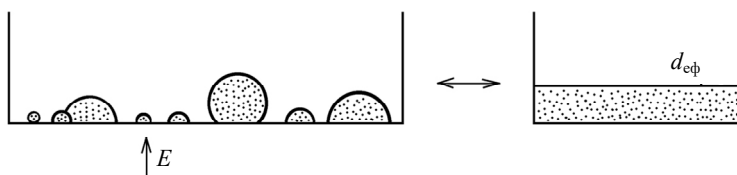


Рис. 3. Зображення набору дискретних мікроосередків суцільного шару деякої ефективної товщини d_{eff} .

З урахуванням зношування, що супроводжує як абразивні, так і неабразивні процеси динамічного контактування твердих тіл, можна сказати, що тонкий “наднапружений” або вироджений шар може безперервно самовідтворюватися і рухатись у глибину композита перед фронтом механічного зносу.

ВИСНОВКИ

Аналітичні та експериментальні дослідження дозволили сформулювати основні модельні уявлення про умови та особливості стану, в якому знаходиться полімерний матеріал у динамічній контактній зоні:

– поверхневий шар полімеру є дискретним набором мікроосередків з дуже високою щільністю енергії, що сильно перевищує, наприклад, “статичну”

теплостійкість даного матеріалу та обумовлює його електронно-збуджений стан;

- процеси трансформації (фактично – руйнування) структури полімеру під дією інтенсивного введення енергії контролюються темпом передачі енергії з електронних на коливальні ступені свободи системи;

- тонкий поверхневий шар полімерного матеріалу в динамічній контактній зоні є самовідтворювальною системою, що саморегується, виникнення якої обумовлено єдиним фактором, а саме, введенням в нього енергії, що перевищує певний критичний рівень;

- параметри, що визначають стан такого “наднапруженого” шару залежать від його внутрішньої фізико-хімічної природи та не залежать від зовнішніх впливів, що діють лише на його ефективну товщину;

- темп реагування “наднапруженого” поверхневого шару на зовнішні впливи та період його стійкості контролюється одним із двох характеристичних часів, що визначаються фізико-хімічною природою полімеру. Один з них – це час поперечної або спін-спінової релаксації протонів $\tau_{\perp}$, другий – час спін-решіткової, або повздовжньої релаксації протонів $\tau_{\parallel}$, визначені в єдиному експерименті за таких параметрів T, ν , за яких відношення $\tau_{\parallel}/\tau_{\perp}$ є мінімальним.

ФІНАНСУВАННЯ

Дана робота не мала зовнішнього фінансування.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

Eu. O. Pashchenko, O. V. Lazhevskaya, D. O. Savchenko,
S. A. Kukharev, O. M. Kaidash, R. M. Kurganov,
O. O. Revko, N. V. Yeltsov
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Features of structural transformations in polymers
in the composition of tool composites in the dynamic
contact zone

The article presents a theoretical analysis of the possibility of the formation and behavior of short-lived transformation structures in polymeric materials under conditions of high input energy densities, typical of the dynamic contact zone of the tool composite with the processed material. The role of spin relaxation processes in the formation of characteristic response times of polymeric materials to intensive energy input is shown. The features of the dynamic behavior of polymeric structures under the mentioned conditions are considered. The possibility of determining the characteristic time that determines the rate of energy exchange between the electronic and vibrational subsystems of the polymer bond using the NMR method is shown.

Keywords: polymeric materials, dynamic behavior, free radicals, spin relaxation.

1. Weder Ch. Polymers react to stress. *Nature*. 2009. Vol. 459. P. 45–46.
2. Казале А., Портер Т. Реакции полимеров под действием напряжений. Л.: Химия, 1983. 424 с.
3. Abdurahman A., Peng Q., Wang Sh., Zhu Z. Radical polymers for simultaneous singlet, doublet, and triplet emission and extended spin coherence time. *Macromolecules*. 2024. Vol. 58, no. 1. P. 372–378.

4. Köhler A., Beljonne D. The singlet–triplet exchange energy in conjugated polymers. *Adv. Funct. Mater.* 2004. Vol. 14, no. 1. P. 11–18.
5. Chaudhuri D., Wettach H., van Schooten K.J., Liu S. Tuning the singlet–triplet gap in metal-free phosphorescent π -conjugated polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49, no. 42. P. 7714–7717.
6. Seixas de Melo J.S., Burrows H.D., Pina J. Triplet states on π -conjugated polymers, oligomers and related materials. In book: *SPR – Photochem.* 2015. Vol. 43. P. 83–102.
7. Sanders S.N., Pun A.B., Parenti K.R., Kumarasamy E., Yablon L.M., Sfeir M.Y., Campos L.M. Understanding the bound triplet-pair state in singlet fission. *Chem.* 2019. Vol. 5, no. 8. P. 1988–2005.
8. *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions* / eds. R. Van Eldic, C. Hubbard. Wiley: New York, 1997. 580 p.
9. Salikhov K.M., Molin Y.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L. Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Elsevier: Amsterdam, 1984. 415 p.
10. Kimmich R., Fatkullin N. Polymer chain dynamics and NMR. In book: *Adv. Polym. Sci.* 2004. Vol. 170. P. 1–113.
11. Alam T.M., Allers J.P., Jones B.H. Heterogeneous polymer dynamics explored using static ^1H NMR spectra. *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21, no. 15. P. 51–76.
12. Korb J.-P., Vorapalawut N., Nicot B., Bryant R.G. Relation and correlation between NMR relaxation times, diffusion coefficients, and viscosity of heavy crude oils. *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119, no. 43. P. 24439–24446.
13. Reif B., Ashbrook S.E., Emsley L., Hong M. Solid-state NMR spectroscopy. *Nat. Rev. Methods Primers.* 2021. Vol. 1, no. 2, art. 00002.

Надійшла до редакції 03.11.25

Після доопрацювання 10.11.25

Прийнята до опублікування 15.11.25