

УДК 621.921.34-419

Д. А. Савченко*, **Е. А. Пащенко****, **О. В. Лажевская**,
А. Н. Черненко, **А. В. Малышев**, **Е. А. Найдюк** (г. Киев)

*denissavchenko@inbox.ru

**lab6_1@ism.kiev.ua

Инженерия свободного объема полимеров в абразивных инструментальных композитах

Исследовано влияние порошка синтетического алмаза как наполнителя на механические свойства полигидроксофенилена, содержащего медь в виде кластеров, инкорпорированных в полимерную сетку. Показана взаимосвязь дисперсности и содержания наполнителя с присущей полимерам характеристикой – свободным объемом. Доказано, что удержание зерен алмаза в композите зависит от динамики миграции элементов свободного объема.

Ключевые слова: медьсодержащий полигидроксофенилен, свободный объем, алмазный порошок, миграция, инструментальная стойкость.

Гибридные органо-неорганические полимеры – это полимеры, основные цепи которых представлены органическими и неорганическими фрагментами [1]. Более широкая трактовка определяет их как полимеры, структурный скелет которых образован связями различной физико-химической природы. Чаще всего речь идет о комбинации ковалентных и ионных или ковалентных и координационных связей. Особый случай представляют системы, в которых образуются связи между функциональными группами органического полимера и кластерами металла или оксида. Как правило, в этом случае они носят координационный характер, и в целом структурный фрагмент, образованный неорганическим кластером и связанными с ним участками цепей полимера, представляет собой полиядерный комплекс [2]. Качественное отличие такой гибридной системы от композита, наполненного ультрадисперсными частицами, состоит в том, что в гибридном материале нанодисперсные (1–100 нм) кластеры, как правило, химически связаны со строго определенными функциональными группами. При этом кластеры в соответствующих структурных фрагментах имеют определенную преимущественную ориентацию. В наполненных композитах, напротив, частицы наполнителя, сколь бы малы они ни были, связаны адсорбционными силами различной природы с разнообразными участками полимерных цепей при произвольной ориентации частиц. Особенности строения обеспечивают гибридным материалам совмещение свойств, присущих органическим и неорганическим компонентам, входящим в их состав, а также ряд неаддитивных свойств, которые имеют только гибридные структуры и не характерны ни для одного из отдельных компонентов. К таким свойствам относится адаптивное поведение материала под действием напряжения [3], каталитические свойства неорганических кластеров, химическая активность [4] и биологическая совместимость [5]. Изделия из таких материалов могут использо-

© Д. А. САВЧЕНКО, Е. А. ПАЩЕНКО, О. В. ЛАЖЕВСКАЯ, А. Н. ЧЕРНЕНКО, А. В. МАЛЫШЕВ, Е. А. НАЙДЮК, 2014

ваться как имплантаты и системы доставки лекарств в медицине [6], элементы солнечных батарей [7] и оптических устройств [8].

Совокупность свойств [9, 10] свидетельствует также о возможности их использования как инструментальных материалов, в частности для абразивного инструмента.

Если рассматривать традиционные физико-механические характеристики, то гибридные связующие и композиты на их основе демонстрируют довольно высокий уровень свойств, который, впрочем, не превышает показатели, зафиксированные для лучших традиционных (“негибридных”) полимеров. В то же время литературные и экспериментальные данные свидетельствуют о значительном превосходстве гибридных композитов при их эксплуатации, например в зоне трения. Для понимания причин подобного явления необходимо привлечь критерии, которые значительно сильнее связаны с физико-химической природой полимеров, нежели показатели их прочностных свойств. Имеющийся опыт свидетельствует о целесообразности использования характеристик полимеров, связанных с понятием свободного объема. В отличие от термина “свободный объем” неорганических стекол, которым обозначают микромасштабные поры [11], в полимерах это понятие означает неплотности молекулярной упаковки [12] – расстояние между цепями, которое существует даже при нуле градусов Кельвина. Эту характеристику чаще используют для описания диффузионных процессов, связанных с миграцией газов в полимерных газоразделительных мембранах [13]. Свободный объем связан с процессом стеклования полимеров (его температурой и временем релаксации полимерных цепей) следующим соотношением [14]:

$$\lg a_T = \ln \frac{\tau_T}{\tau_g} = \frac{B}{2,3f_c} \frac{(T - T_g)}{\frac{f_c}{\Delta\beta_g} + T - T_g}, \quad (1)$$

где a_T – отношение времени релаксации для полимера при заданной температуре T и температуре стеклования T_g ; τ_T и τ_g – компоненты, описывающие время релаксации для полимера при заданной температуре T и температуре стеклования T_g соответственно; f_c – доля свободного объема; B – константа, близкая к единице; $\Delta\beta_g$ – разность термических коэффициентов объемного расширения переохлажденного жидкого и стеклообразного состояний полимера при температуре стеклования.

Из уравнения (1) и из самого определения свободного объема видно, что он связан с подвижностью полимерных цепей, так как обе эти величины являются функциями температуры. Свободный объем полимеров имеет дискретную пространственную организацию. Малые структурные элементы свободного объема (ЭСО) могут быть выделены при динамическом усреднении во времени тепловых колебаний участков полимерных цепей. Введение наполнителей в полимер влияет на подвижность, а значит, оказывает воздействие на полную величину и распределение свободного объема – возможны как его рост, так и уменьшение, а также изменение формы распределения ЭСО по размерам [12, 15, 16].

Основным функциональным наполнителем в абразивном инструменте на полимерной связке является порошок сверхтвердого материала. Его влияние на свободный объем и связанные с ним механические характеристики материала недостаточно изучены [12]. Практически отсутствуют данные о влиянии наполнителей на характеристики свободного объема и вкладе последнего в формирование свойств композитов на полимерных связующих.

Целью работы было изучение влияния синтетического алмаза марки АС20 125/100 и АСМ 10/7 на свободный объем и механические характеристики гибридных органо-неорганических полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе описаны несколько методов изучения свободного объема: метод аннигиляции позитронов, хроматографический метод и метод химического зонда с применением ЯМР-спектроскопии и т. д. Основными недостатками метода аннигиляции позитронов является использование труднодоступного оборудования, а в случае ЯМР-спектроскопии – сложность интерпретации полученных данных. Недостатком хроматографического метода является длительный (до 8 ч для одного образца) режим измерений. Поэтому был использован модифицированный зондовый метод [17–20], основанный на использовании временной зависимости интегральной интенсивности масс-спектра с дальнейшей обработкой кинетических данных (“формы волны”) с помощью Фурье-преобразования. Суть метода заключена в следующем: предварительно вакуумированный образец обрабатывают под давлением инертным к материалу образца газом с относительно малой молекулярной массой. Далее давление снимают, и образец помещают в камеру масс-спектрометра, где его нагревают. При этом образец теряет газ, сначала из пор, а далее из ЭСО. Результаты обрабатывали с применением Фурье-преобразования.

Был исследован гибридный материал – полимер на основе медьсодержащего полигидроксофенилена, в котором металл находится в виде иммобилизованных кластеров, а также частиц различной дисперсности. Кластеры металла были обнаружены и изучены методом малоуглового рентгеновского рассеяния, а частицы металла – методом сканирующей электронной микроскопии. Свободный объем формируется в результате наложения конформационных ограничений полимерных цепей на динамику их тепловых колебаний. В присутствии кластеров и частиц металла в результате образования связей различной природы с металлом меняются характерные времена релаксации для органических фрагментов цепей, которые, в свою очередь, зависят от дополнительных конформационных ограничений, наложенных на цепи фрагментов. Таким образом, кластеры и частицы металла влияют на средний размер ЭСО и плотность их распределения. Такие полимеры имеют высокие триботехнические и прочностные характеристики [1]. Готовые образцы получали полимеризацией исходного олигомера под давлением. В качестве наполнителя были использованы порошки синтетического алмаза зернистостью 125/100 и 10/7 с концентрацией 5 и 10 % (по массе). Как газ-носитель для выполнения поставленной задачи лучшим является азот. Его низкая молекулярная масса и инертность по отношению к гибриднему полимеру делают его подходящим агентом для определения ЭСО. Давление, при котором образцы обрабатывали азотом, составляло 5 МПа. Для масс-спектрометрического анализа использован времяпролетный масс-спектрометр ToF.SIMS 5 (ION-TOF, Германия) с импульсной электронной пушкой [19–21]. Данные эксперимента по кинетике удаления зондового газа из структуры полимера, обработанные с помощью преобразования Фурье, представлены на рис. 1.

Как видно на рис. 1, а, в ненаполненном медьсодержащем полигидроксофенилене существует большое количество малых ЭСО размером 0,045–0,08 нм³. При введении алмазов марки АСМ 10/7 наблюдали перераспределение объемов в сторону меньших значений и, также как при введении алмазов марки АС20 125/100, наблюдали компенсационный эффект – скачок количе-

ства малых ЭСО за счет переупаковки цепей полигидроксибензола и сокращения числа больших ЭСО. Рост концентрации алмазов приводит к значительному увеличению размеров ЭСО.

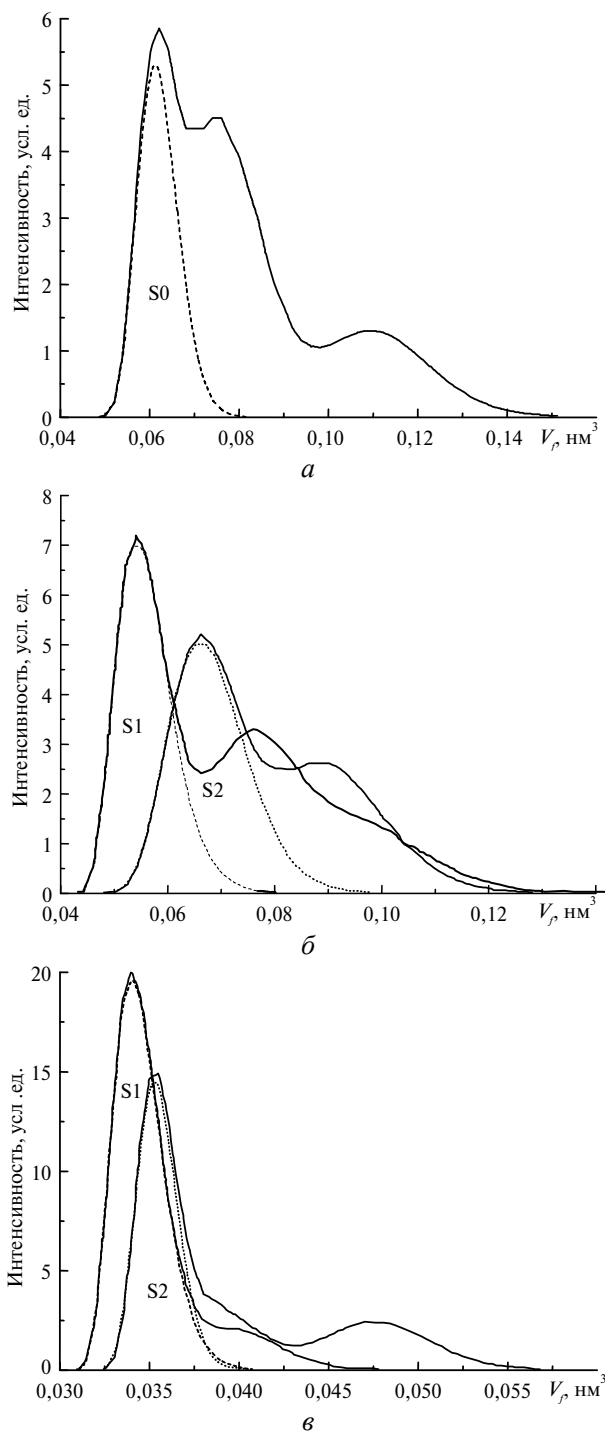


Рис. 1. Распределение ЭСО по размерам в образцах медьсодержащего полигидроксибензола без наполнителя (а) и наполненного алмазами АС20 125/100 (б), АСМ 10/7 (в); S0, S1, S2 – площади пиков, соответствующих малым ЭСО для ненаполненного образца и образцов с концентрацией алмазов 5 и 10 % (по массе) соответственно.

Влияние наполнителя на свободный объем может быть связано с размером его частиц и с особенностями химического строения его поверхности. Поверхность синтетических алмазов характеризуется присутствием большого количества функциональных групп, таких как карбонильные, карбоксильные, а также гидроксильные группы. При этом имеются сведения, согласно которым карбоксильные группы преимущественно локализируются на гранях кристаллов, третичные гидроксильные и эфирные группы – на плоскостях $\{111\}$ и $\{110\}$, а карбоксильные группы – на плоскостях $\{100\}$. Такие виды групп химически активны по отношению к полигидроксофениленам, поэтому легко образуют с ними ковалентные, водородные и ван-дер-ваальсовы связи. Это приводит к изменению динамики полимерных цепей и, следовательно, к изменению параметров свободного объема системы. Структурирующее воздействие вызвано изменением динамики и набора разрешенных конфигураций участков макромолекул или фрагментов полимерной сетки по сравнению с ненаполненным образцом. Из-за таких ограничений количество полимерных цепей и расстояния между ними в единице объема вблизи зерен алмаза может быть как больше, так и меньше, чем в ненаполненном материале. Это приводит к изменению формы распределения ЭСО по объемам.

Важную роль играет также размер зерен. При использовании алмазов АСМ 10/7 последние выступают центрами образования упорядоченных областей в полимере. Малых ЭСО в таких образованиях меньше, чем в ненаполненных полимерах и композитах с частицами наполнителей больших размеров, например алмазов зернистости 125/100. При переходе от наполнителя с частицами меньшего размера к наполнителю с частицами большего размера изменяется характер влияния размера зерен на полимер.

Исследования влияния порошков синтетического алмаза различной зернистости на структурирование полимера проводили в статических условиях. Основным фактором, влияющим на строение связки, является площадь контакта поверхности зерен алмаза со связкой. Однако в условиях эксплуатации инструментов из композитов происходит динамическое взаимодействие зерен абразива со связкой. Зерна выступают в качестве каналов передачи в связку энергии в виде механических вибраций. Интенсивность таких вибраций возрастает с увеличением размера зерна значительно быстрее, чем площадь контакта зерно–связка. Поэтому при изучении характера влияния зерен алмаза на свойства композитов целесообразно рассматривать порошки большей зернистости, так как при этом роль высокомодульных зерен, закрепленных в полимере, особенно велика.

Рост концентрации алмазов приводит к тому, что увеличивается поверхность, участвующая в образовании граничного и приповерхностного слоев полимера. Это приводит как к уменьшению вероятности конформационных переходов цепей, так и к уменьшению плотности их упаковок вокруг зерна. В свою очередь, это означает увеличение количества и размеров ЭСО.

Можно предположить, что ЭСО полимеров обладают подвижностью даже в твердом состоянии материала. Предположение основано на том, что ЭСО имеют динамическую природу. В отличие от пор, каждый ЭСО не является стационарным образованием с определенной геометрией. Скорее всего, он с некоторой вероятностью сохраняет локализацию в объеме материала на протяжении времени, обусловленного как природой материала, так и особенностями напряженно-деформированного состояния образца и его температурой. Локализация является результатом взаимно согласованных молекулярных движений участков макромолекул или полимерных сеток. Она может менять-

ся плавно или в дискретном режиме под действием любых факторов, влияющих на набор степеней свободы и характер микросмещений в материале на молекулярном уровне. При этом следует учесть, что общая величина свободного объема в полимере обусловлена его физико-химической природой, тогда как форма распределения ЭСО по размерам отражает конкретное текущее состояние образца. Под общей величиной свободного объема понимают его совокупный геометрический размер, зависящий от физико-химических характеристик материала.

Для определения влияния механических напряжений на подвижность ЭСО в структуре полимеров были изготовлены трубки с перфорированным дном (рис. 2). Набор образцов для трубки состоял из ненаполненного медьсодержащего полигидроксофенилена и композитов из упомянутого материала, наполненных алмазами зернистостью 125/100 и 10/7 с содержанием алмазов 5 и 10 % (по объему) для каждой зернистости. Образцы вначале вакуумировали, затем помещали в атмосферу азота и выдерживали под давлением 3 МПа. Образцы поджимали резьбовым штоком трубки до давления 2 и 10 МПа. Далее трубку с образцом помещали в камеру времяпролетного масс-спектрометра ToF.SIMS 5. В процессе обработки плотного образца азотом под давлением происходило его насыщение. При этом проникновение молекул газа в беспористый полимер по своему механизму близко к процессу растворения [22]. Образцы полимера прижимали ко дну трубки резьбовым штоком через подложку, прилагая контролируемое усилие. Резьбовой контакт штока с корпусом трубки герметизировали с помощью анаэробного герметика. Очевидно, что преобладающий поток молекул азота, покидающих образец вследствие нагрева в камере масс-спектрометра, проходил через участки поверхности образца, расположенные напротив отверстий перфорации. Материал (сталь 40Х) трубки практически не вносит вклад в процесс дегазации. Что касается герметика, то его масса составляла менее 2 % от массы образца, поэтому его вклад можно рассматривать как пренебрежимо малый.

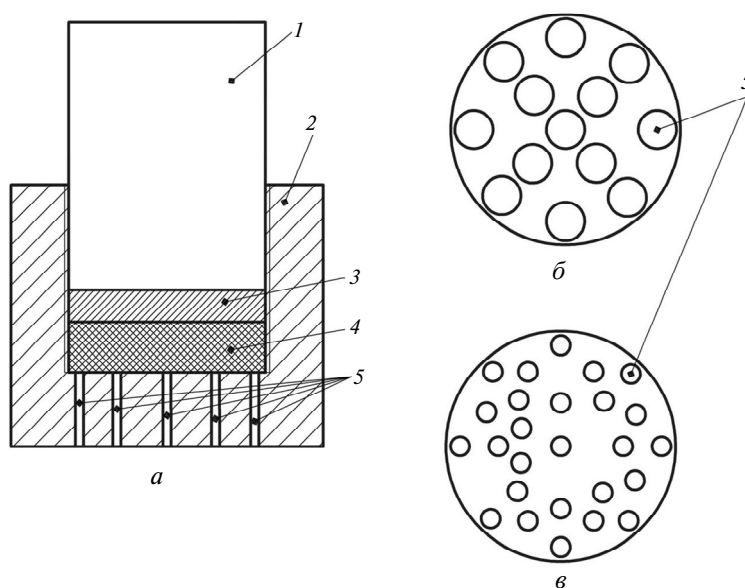


Рис. 2. Схема (а) трубки с перфорированным дном с постоянной площадью и разной долей отверстий (б, в): 1 – шток; 2 – трубка; 3 – подложка; 4 – образец; 5 – отверстия трубки.

Естественной областью локализации внедренных тест-молекул являются ЭСО полимера. В реальных условиях эксплуатации композита система ЭСО полимерной связки находится в поле механических напряжений. Это обстоятельство в первом приближении моделируется прижатием образца штоком ко дну струбцины. Ясно также, что напряженно-деформированное состояние полимера на этих участках зависит от диаметра отверстия. Ранее было установлено, что форма кинетической кривой дегазации в отсутствие механических напряжений зависит от структуры образца, но не от его формы и размеров [17].

Эксперименты с использованием струбцин с различным диаметром отверстий продемонстрировали разную форму кинетических кривых дегазации. На рис. 3 представлены кинетические кривые, описывающие эвакуацию азота из образца при его нагреве. Временем начала фиксации выхода газа из ЭСО являлся момент появления первого пика на диаграмме зависимости (см. рис. 3, наклонная часть графика до первого пика). Согласно полученным данным, характеристики процесса удаления азота зависят от усилия прижима, зернистости порошка алмаза и его объемной концентрации. Зависимость кинетики удаления азота, иммобилизованного в ЭСО, от напряженного состояния материала может указывать на подвижность ЭСО, которые могут передвигаться в материале под действием внешней нагрузки и температуры. Эти факторы приводят к изменению динамики колебания сегментов макромолекул, рассматриваемых как ансамбль связанных осцилляторов. Распределение ЭСО по размерам элементов связано с тем, что макромолекулы в процессе колебаний

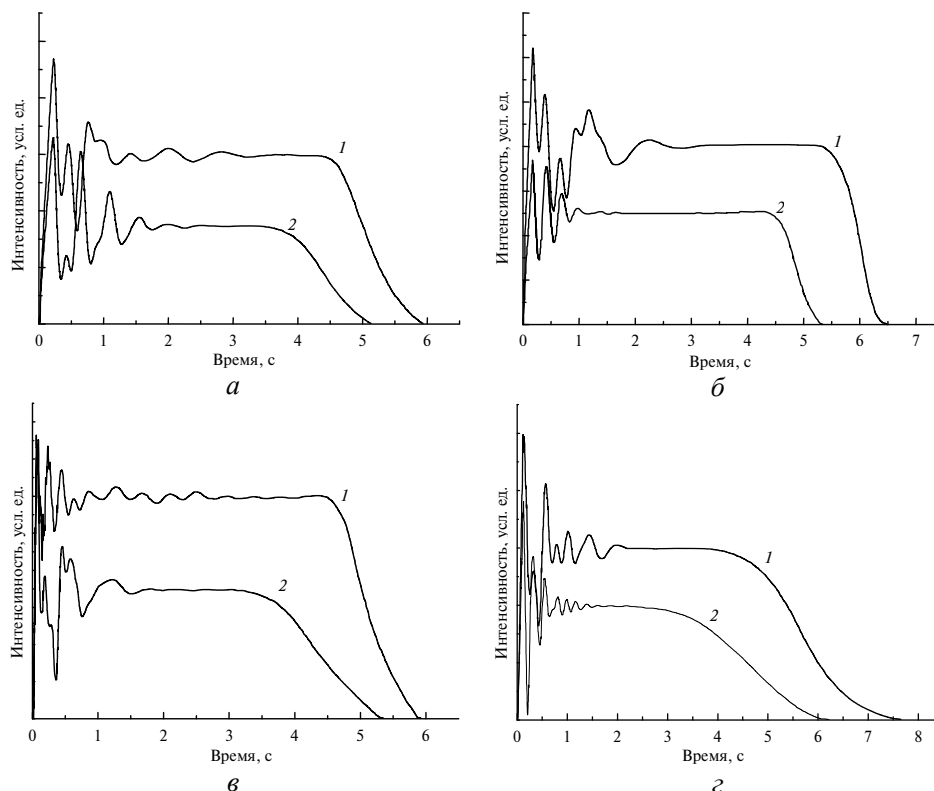


Рис. 3. Кинетические кривые дегазации медьсодержащего полигидроксофенилена, содержащего алмазы АС20 125/100 (5 (а), 10 (б)) % и АСМ 10/7 (5 (в), 10 (з)) %, с использованием перфорированных струбцин с малым (1) и большим (2) количеством отверстий.

не могут принимать произвольную форму, но лишь определенный набор разрешенных конфигураций. Изменение правил отбора таких конфигураций при изменении напряженно-деформированного состояния и температуры образца приводят к другим результатам динамического усреднения и, следовательно, к другой форме распределения. Стабильность распределения при неизменных внешних условиях сохраняется, но локализация каждого конкретного ЭСО в образце меняется. Внешние условия можно считать неизменными как при динамических нагрузках, так и при статических, так как усредненная частота колебаний малых ЭСО определяется тепловыми колебаниями сегментов цепей и составляет $\sim 10^{13}$ Гц. Частота вибраций, связанная, например, с подводом энергии в контактной зоне работы инструмента, составляет 10^3-10^6 Гц, что, как минимум, на семь порядков меньше частоты движения сегментов цепей. Поэтому приемлем перенос данных, полученных при статических нагрузках, на поведение материала в контактной зоне. Миграция ЭСО схематически представлена на рис. 4.

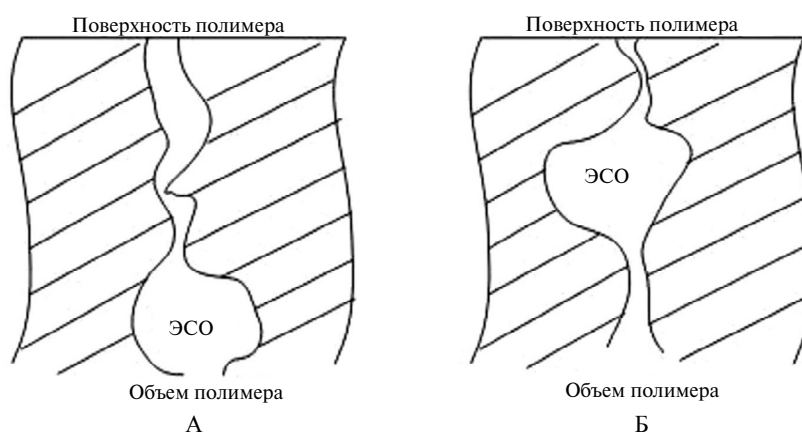


Рис. 4. Схематическое изображение перемещения ЭСО в медьсодержащем полигидроксифенилене под нагрузкой: А, Б – последовательные положения ЭСО при перемещении.

В материале под действием механического напряжения и нагрева происходят два процесса: кооперативное перемещение молекул азота по материалу в составе мигрирующих ЭСО и индивидуальное перераспределение молекул азота по системе ЭСО, образующих нестационарные по сечению и времени жизни каналы. Каждый из этих процессов характеризуется своей скоростью. В начале нагрева скорость коллективных миграций выше скорости индивидуального транзита молекул сквозь систему ЭСО. Выход азота носит нестационарный характер, о чем свидетельствует “зубчатый” участок на рис. 3. Эта нестационарность связана с выходом на поверхность мигрирующих ЭСО разного объема. Со временем процесс перераспределения молекул азота между ЭСО начинает преобладать над коллективной миграцией в составе одного и того же ЭСО. При этом скорость выхода азота из объема остается постоянной. Этот момент отражается на рис. 3 переходом к стационарному процессу выхода тест-молекул.

На завершающем этапе, когда перераспределение азота внутри образца происходит быстрее, чем перемещение ЭСО, все молекулы азота равноправны с точки зрения вероятности их выхода. На начальной стадии эвакуации тест-молекул они, напротив, покидают полимер группами, имеющими раз-

ную вероятность выхода при одинаковой стартовой позиции в образце. Эта вероятность определяется подвижностью разных ЭСО.

Зерна алмаза на поверхности композиционного материала служат основными каналами, через которые в связку поступает энергия, рассеиваемая в зоне абразивного резания. Если предположить, что подвижность ЭСО в полимере возрастает с ростом механических напряжений и температуры, то следует ожидать, что ЭСО вблизи границ раздела алмаза со связкой будут значительно более подвижны, чем в удаленных от зерна слоях. Это означало бы существование потоков ЭСО, направленных от зерен в глубину межзеренного слоя. Далее логично предположить, что в эти потоки будут вовлечены главным образом самые подвижные ЭСО, вызванные наиболее высокочастотными молекулярными колебаниями участков цепей полимера. Эти составляющие молекулярной подвижности в первую очередь ответственны за прочность и долговечность как самой связки, так и адгезионных контактов связка–зерно, находящихся под действием высокочастотных (10^3 – 10^6 Гц) механических импульсов в рабочей зоне композита. Зарождение ЭСО и их активное перемещение от наиболее напряженных участков композита в межзеренное пространство связки представляет собой механизм диссипации энергии, альтернативный массовому накоплению разрывов связей и, далее, микротрещин на границах работающих зерен абразива. Этот механизм, по-видимому, присущ всем композитам на полимерных связках, однако его вклад может быть различным.

Детальное исследование влияния подвижности ЭСО на физико-механические свойства полимеров представляет собой масштабную задачу. В настоящей работе представлены только качественные данные о наличии и значимости таких взаимосвязей. В частности, были изготовлены однослойные инструменты на основе гибридного связующего – медьсодержащего полигидроксофенилена (рис. 5):

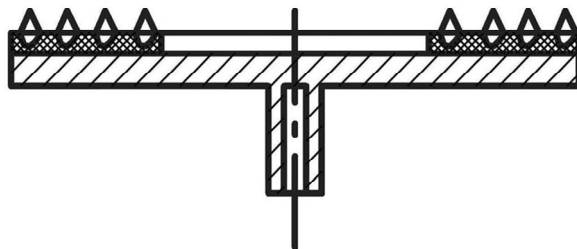


Рис. 5. Схема экспериментальных притиров 50×10 АС20 125/100 на гибридной связке.

Глубина заделки алмазов марки АС20 125/100 в связку составляла 75 %. Алмазы АСМ 10/7 вводили в связку, исходя из ранее описанного их влияния на размер и, предположительно, подвижность малых ЭСО. Был использован ряд исходных гибридных олигомеров, обеспечивающих различный прирост вклада мелких ЭСО в общий свободный объем при неравномерном механическом нагружении. Основой дифференциации ряда олигомеров было давление полимеризации. Данные диверсификации образцов представлены в таблице.

Образцы закрепляли в патроне сверлильного станка и приводили в соприкосновение с контртелом из стали 40Х с усилием прижима 0,1 МПа. По истечении 10 мин контактирования определяли количество выпавших зерен. Была

выявлена несомненная корреляция между долей зерен алмаза, которые не выдержали приложенную нагрузку, и степенью подвижности малых ЭСО в связках. Последнюю определяли как коэффициент прироста вклада малых ЭСО в совокупный свободный объем полимера при приложении соответствующей нагрузки (рис. 6).

Зависимость доли малых ЭСО от давления полимеризации

p , МПа	Доля малых ЭСО	
	полифенолят меди	связка СФ-012
50	0,031	0,040
100	0,173	0,090
150	0,317	0,175
200	0,460	0,252

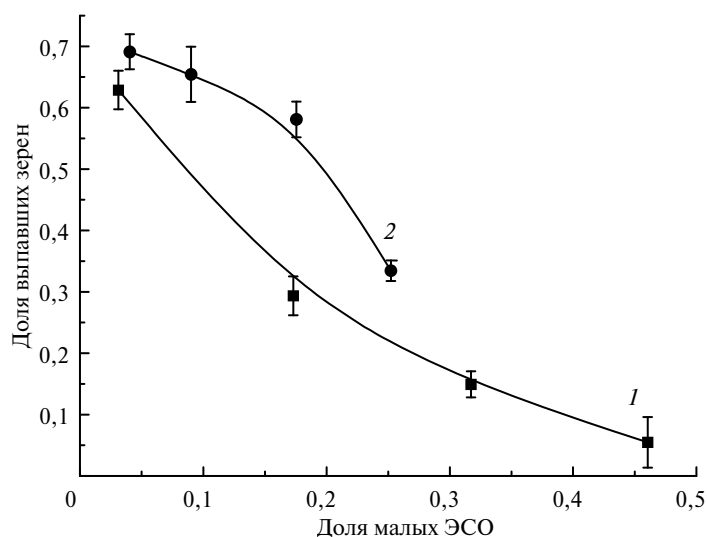


Рис. 6. Зависимость доли выпавших зерен АС 20 125/100 от доли малых (подвижных) ЭСО в связке на основе полифенолята меди (1) и в связке СФ-012 (2).

Исследование традиционных сетчатых полимеров, например фенолоформальдегидного полимера на основе связующего СФ-012, показало, что под действием механических напряжений поведение их системы ЭСО и гибридных связующих сходно. Однако чувствительность к наличию градиента напряжений ансамбля ЭСО сетчатых полимеров оказалась в 2,5–3 раза ниже, чем гибридных систем. Причина этого качественного различия заключается в значительно более выраженной кооперативности молекулярных движений в гибридных полимерах.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о взаимосвязи свободного объема полимеров и композитов с их свойствами в различных условиях. Строение свободного объема и динамика ЭСО зависят от условий получения полимера и, следовательно, свободный объем может быть объектом технологического регулирования. При этом целесообразно изучить возможности управления формой распределения ЭСО по размерам. Важно также исследовать подвижность ЭСО в поле механических напряжений. Этот процесс, при достаточно хорошем понимании его закономерностей, может стать эффек-

тивным физическим механизмом адаптивного поведения абразивных и конструкционных материалов.

ВЫВОДЫ

Свободный объем является важной физической характеристикой полимерных материалов. Распределение ЭСО по размерам может служить критерием оценки работоспособности инструментальных композиционных материалов, содержащих абразивный наполнитель.

Свободный объем в полимерах, в том числе исследованных авторами медьсодержащих полигидроксофениленах, имеет дискретное строение и может быть представлен как совокупность взаимосвязанных ЭСО.

Распределение ЭСО по размерам имеет полимодальный характер. При этом малые ЭСО, соответствующие крайнему левому пику распределения, непосредственно связаны с динамическим поведением участков полимерной сетки. Природа, характеристика поверхности и концентрация наполнителя в материале влияют на механические свойства композитов через ЭСО.

Можно утверждать, что напряженно-деформированное состояние полимера влияет на подвижность ЭСО. При этом больший вклад вносит кооперативный механизм движения полимерных цепей медьсодержащего полигидроксофенилена. То обстоятельство, что ускорение дегазации стимулируется не абсолютной величиной механического напряжения в образце, а величиной его градиента, доказывает факт миграции ЭСО в полимере. При этом анализ формы распределения ЭСО по размерам, полученной при обработке кинетических кривых дегазации с помощью преобразования Фурье, показал, что в условиях увеличения градиента напряжений в образце увеличивается доля малых ЭСО. Следовательно, в неравномерно нагруженных полимерах и в композитах на основе этих полимеров они склонны мигрировать в направлении уменьшения напряжений.

Выдвинутая гипотеза о миграции ЭСО создает новые возможности для исследования работы абразивных инструментов. Содержание и подвижность малых ЭСО в связке может служить критерием долговечности режущих зерен на рабочей поверхности инструмента. Изменяя эти параметры путем модификации состава и структуры композиционного материала, можно варьировать как характеристики инструмента, так и качество обработанной поверхности.

Досліджено вплив порошку синтетичного алмазу як наповнювача на механічні властивості полігидроксофенілену, який містить мідь у вигляді кластерів, інкорпорованих у полімерну сітку. Показано взаємозв'язок дисперсності і вмісту наповнювача з притаманною полімерам характеристикою – вільним об'ємом. Доказано, що утримання зерен алмазу в композитах залежить від динаміки міграції елементів вільного об'єму.

Ключові слова: полігидроксофенілен, що містить мідь, вільний об'єм, алмазний порошок, міграція, інструментальна стійкість.

The influence of a synthetic diamond powder, as a filler, on a mechanical properties of polyhydroxyphenylene, which contain incorporated in polymeric network copper-clusters, was investigated. The correlation of a filler dispersion and content on an inherent polymeric feature – a free volume, was shown. The dependence of a diamond grids retention in the composites on a migration dynamic of the free volume elements was proven.

Keywords: a copper-containing polyhydroxyphenylene, a free volume, a diamond powder, migration, an instrumental resistance.

1. Савченко Д. А. Теплостойкие покрытия на основе гибридных полимеров для порошков синтетических алмазов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 411–417.
2. Орлов В. Ю. Функционализированные азотсодержащие ароматические и гетероароматические соединения // Рос. хим. журн. – 2006. – **50**, № 3. – С. 139–150.
3. Лажневская О. В. Закономерности структурообразования алмазно-абразивных композитов на основе полимеров, способных к обратной перестройке структуры: Дис. ... канд. техн. наук. – К.: ИСМ НАН Украины, 2006. – 197 с.
4. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications* / Ed. G. Kickelbick. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007. – 498 p.
5. Jabbari E., Khademhosseini A. Biologically-responsive hybrid biomaterials: a reference for material scientists and bioengineers. – Singapore: World Scientific, 2010. – 432 p.
6. Horcajada P. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery // *Angew. Chem.* – 2006. – **118**, N 36. – P. 6120–6124.
7. Gebeyehu D., Brabec C. J., Sariciftci N. S. Solid-state organic/inorganic hybrid solar cells based on conjugated polymers and dye-sensitized TiO₂ electrodes // *Thin Solid Films.* – 2002. – **403**. – P. 271–274.
8. Sanchez C. Optical properties of functional hybrid organic–inorganic nanocomposites // *Adv. Mater.* – 2003. – **15**, N 23. – P. 1969–1994.
9. Novak B. M. Hybrid nanocomposite materials—between inorganic glasses and organic polymers // *Ibid.* – 1993. – **5**, N 6. – P. 422–433.
10. Gomez-Romero P. Hybrid organic–inorganic materials: in search of synergic activity // *Ibid.* – 2001. – **13**, N 3. – P. 5–17.
11. Бетехтин В. И. Влияние отжига на избыточный свободный объем и прочность аморфных сплавов // *Физика твердого тела.* – 2000. – **42**, № 8. – С. 1420–1424.
12. Лунатов Ю. С. О состоянии теории изо-свободного объема и стеклования в аморфных полимерах // *Успехи химии.* – 1978. – **47**, № 2. – С. 332–356.
13. Дургарьян С. Г., Ямпольский Ю. П., Плате Н. А. Селективно проницаемые полимеры и газоразделительные мембраны: структура и транспортные свойства // *Там же.* – 1988. – **57**, № 6. – С. 974–989.
14. Лунатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 303 с.
15. Козлов Г. В., Нафадзокова Л. Х., Заиков Г. Е. Мультифрактальная трактовка свободного объема и диффузии газов в полиэтилене // *Теплофизика высоких температур.* – 2007. – **45**, № 6. – С. 832–837.
16. Шалимов А. С. Транспортные свойства гибридных материалов на основе полимерных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и фосфатов циркония или инертных наполнителей // Рос. конф. с междунар. участием “Ионный перенос в органических и неорганических мембранах”: Тез. докл. – Краснодар, 2005. – С. 87–88.
17. Rozenberg O. A., Pashchenko E. A., Mamalis A. G. Experimental determination of the interparticle contact structure in densified iron powders // *Mater. Eng. Perform.* – 2012. – **21**, N 6. – P. 1099–1105.
18. Ямпольский Ю. П. Методы изучения свободного объема в полимерах // *Успехи химии.* – 2007. – **76**, № 1. – С. 66–87.
19. Гане А. А., Кузьменко М. А., Любимцев В. А и др. Импульсный разряд в полном катоде с детектированием ионов во времяпролетном масс-спектрометре. Аналитические возможности при анализе твердотельных образцов // *Журн. аналит. химии.* – 2007. – **62**, № 8. – С. 444–453.
20. Ганев А. А., Губаль А. Р., Потапов С. В. Дискриминация газовых компонентов и кластеров во времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом // *Масс-спектрометрия.* – 2009. – **6**, № 1. – С. 67–76.
21. Petrat F. M., Wolany D., Schwede B. C. et al. In situ ToF-SIMS/XPS investigation of nitrogen plasma-modified polystyrene surfaces // *Surf. Interface Anal.* – 1994. – **21**, N 5. – P. 274–282.
22. Окопишников Г. Б., Бледных Е. И. Растворимость фреона-22 в полиметилметакрилате и влияние сорбированного газа на механические свойства полимера // *Теплофизические исследования жидкостей.* – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1975. – С. 39–41.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 12.02.14