

4. Интеллектуальный анализ текстовой информации в системе управления базами знаний в области создания и применения сверхтвердых материалов / А. А. Лебедева, В. В. Цегельнюк, В. Н. Кулаковский и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: сб. науч. тр. / Н. В. Новиков (глав. ред.) и др. – К.: Логос, 2010. – С. 169–178.
5. Лебедева А. А., Гордашник К. З., Чистяков Е. М. Анализ информации в области создания и применения сверхтвердых материалов с использованием программного комплекса системы управления базами знаний // Интеллектуальные системы принятия решений и проблемы вычислительного интеллекта: материалы междунар. конф. – Херсон: ХНТУ, 2011. – Т. 2. – С. 50–53.
6. Построение автоматизированной онтолого-тезаурусной системы управления знаниями в предметной области «Сверхтвердые материалы»: отчет по теме 2204 / ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – № ГР 0111U000634. – К., 2013. – 207 с.
7. Величко Ю. В., Приходнюк В. В. Технологическое средство графического проектирования компьютерных онтологий // Междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы подготовки специалистов ИКТ» (АППСИКТ-2013), 15–19 мая 2013 год, г. Хмельницкий. – Сумы: Сумск. гос. ун-т, 2013. – Ч. 2. – С. 38–43.

*Поступила 03.06.14*

УДК 621.921:547.639

**Е. А. Пашенко**, д-р техн. наук, **О. В. Лажевская**, канд. техн. наук,  
**А. Н. Черненко**, **Д. А. Савченко**, **А. Г. Довгань**

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

## **СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ**

### **ЧАСТЬ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОРОШКОВ СТМ**

*В статье рассматриваются кинетические закономерности отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров метакрилатом цинка. Показано образование в процессе отверждения мицеллоподобных группировок из 6–10 молекул метакрилата цинка. Исследованы физико-механические свойства отвержденных композитов. Показана их высокая теплостойкость, подтверждено непосредственное вхождение металлов (меди, марганца) в полимер в виде ионов, а также кластеров размером до 10 нм.*

**Ключевые слова:** полимерные композиты, адамантан, комплексы металлов

#### **Введение**

Было показано, что массивные функционализированные фрагменты, введенные в полимерную сетку эпоксидных олигомеров, способны образовывать комплексные соединения с солями различных металлов. В подобных системах переходы, связанные с

изменением структурного состояния металла, могут иметь обратимый характер, что позволит композитам эффективно демпфировать колебания, сохраняя высокую твердость и жесткость. Для регулирования процессов демпфирования необходимо изучить процессы полимеризации модифицированных олигомеров и физико-механические свойства композитов на их основе.

В качестве инициатора отверждения модифицированных олигомеров был выбран метакрилат цинка. Выбор данного агента обусловлен, во-первых, высоким уровнем физико-механических свойств эпоксидных полимеров, формирующихся при его участии. Кроме того, процессы отверждения исследуемых олигомеров метакрилатом цинка сопровождаются индукционным периодом, составляющим при температурах 180–250 °С от 12 до 30 мин. соответственно. На протяжении индукционного периода вязкость систем практически не увеличивается, что благоприятно сказывается на протекании капиллярных процессов. При этом формируется равновесная картина смачивания поверхности алмаза (КНБ) и других наполнителей расплавом олигомера. Образуется совершенная граница раздела полимер–наполнитель, с заполнением микронеровностей и микротрещин на поверхности твердых частиц. Разделения во времени стадий капиллярного растекания связки по наполнителю, с одной стороны, и отверждения связки с формированием сетчатого полимера с другой, обеспечивает существенное уменьшение внутренних напряжений в композите.

### Экспериментальные результаты

В качестве маркера глубины процесса отверждения модифицированных олигомеров метакрилатом цинка была выбрана конверсия эпоксидных групп (рис. 1). Наличие

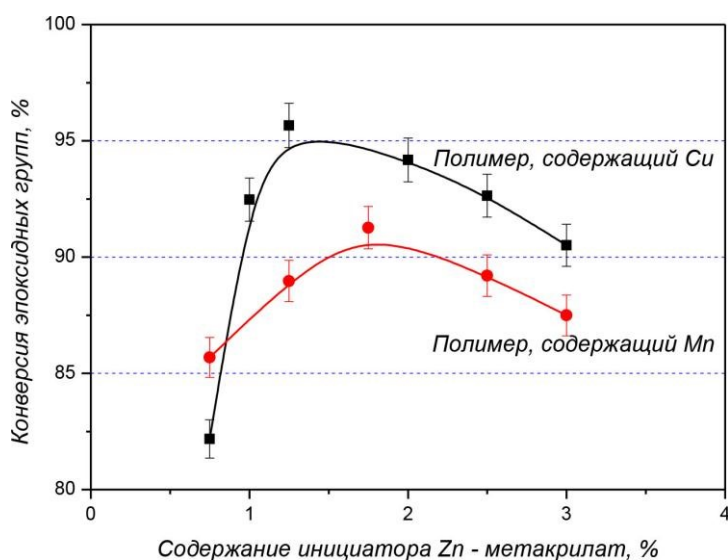


Рис. 1. Влияние содержания инициатора в олигомере на глубину его отверждения

максимумов на экспериментальных кривых обусловлена склонностью молекул метакрилата цинка образовывать при растворении в эпоксидных олигомерах мицеллоподобные структуры, состоящие их 6–10 молекул. Они возникают в системе при превышении определенных концентраций метакрилата цинка. Это явление формально эквивалентно уменьшению присутствия в олигомере активных молекул инициатора, способных запускать кинетические цепи.

Был исследован процесс структурирования модифицированных эпоксидных олигомеров, содержащих привитые

адамантановые фрагменты и комплексные соединения металлов (в данном случае – меди) на основе данных рентгеновского малоуглового рассеяния. Существенно, что в рассматриваемом случае помимо процессов формирования полимерной сетки в ходе реакций эпоксидных групп происходят процессы, связанные с изменением степени упорядоченности полимера [1,2].

Модифицирование эпоксидных олигомеров, содержащих массивные группы заместителей на основе адамантана, комплексными соединениями металлов, может существенно влиять на физико-механические характеристики композитов.

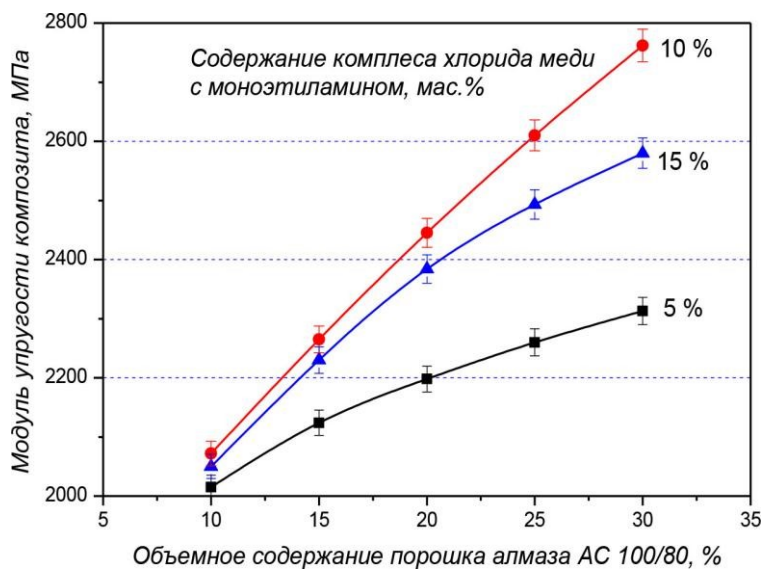


Рис. 2. Влияние объемного содержания наполнителя (AC 100/80) на модуль упругости композитов на основе олигомеров, модифицированных моноэтиламиновыми комплексами меди

В частности, влияние моноэтиламиновых комплексов меди на модуль упругости алмазосодержащих композитов с различным объемным содержанием порошков алмаза AC 20 100/80 характеризуется данными, представленными на рис. 2. Результаты свидетельствуют о наличии, оптимума содержания комплексного соединения. В данном случае, это 10% по массе от общей массы эпоксидного олигомера. Уменьшение величины модуля упругости при большем содержании комплексного соединения в олигомере и, соответственно, при большем содержании высокодисперсных металлических частиц в композите, может быть связано с увеличением среднего размера частиц металла. Кроме того, возможно, также формирование неравномерного распределения металлических частиц в отвержденном связующем вследствие восходящей диффузии.

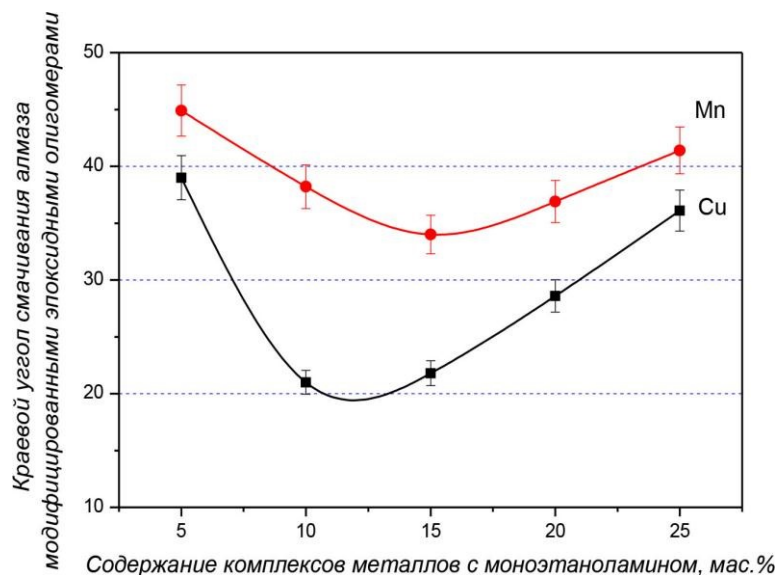


Рис. 3. Влияние содержания комплексного соединения металла в олигомере на смачивание поверхности алмазов при 90 °С

Поскольку важной стадией формирования композитов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров является перераспределение расплава связующего на поверхности частиц наполнителя под действием капиллярных сил, смачивание алмаза олигомерами представляет собой важную характеристику системы. Зависимости краевого угла смачивания алмаза олигомерами, модифицированными комплексами меди и марганца, от содержания последних в реакционной системе, представлены на рис. 3. Качественное сходство зависимостей для олигомеров, содержащих Cu и Mn, свидетельствуют о принципиальной общности механизмов процессов, сопровождающих их растекание.

Наличие минимумов угла смачивания, соответствующих 10 мас.% комплекса меди в составе олигомера и 15 мас.% комплекса марганца, не может быть объяснено разницей в вязкости олигомеров. Увеличение содержания комплексов меди и никеля в реакционной системе на стадии модифицирования олигомера приводит к большему содержанию ультрадисперсных частиц металлов (оксидов) в готовом связующем. Подвижность молекул олигомера в окрестности таких частиц должна уменьшаться. Альтернативным объяснением повышенной склонности олигомеров определенного состава к растеканию на поверхности субстрата (в данном случае – алмаза) может послужить учет упорядоченности молекул олигомера в рассматриваемых материалах. При кооперативном перемещении упорядоченных коллективов (доменов) молекул, их растекания по твердой поверхности может облегчаться после действия адсорбционных сил ультрадисперсных частиц. В данном случае растекание облегчается настолько, что устанавливаются равновесные углы смачивания субстрата меньше, чем для олигомеров, не содержащих ультрадисперсных частиц металлов.

Межфазное взаимодействие между олигомерами и поверхностью наполнителя, в частности частиц алмаза, непосредственно влияет на физико-механические характеристики композитов [3]. В свою очередь, капиллярные процессы на поверхности раздела зависят от

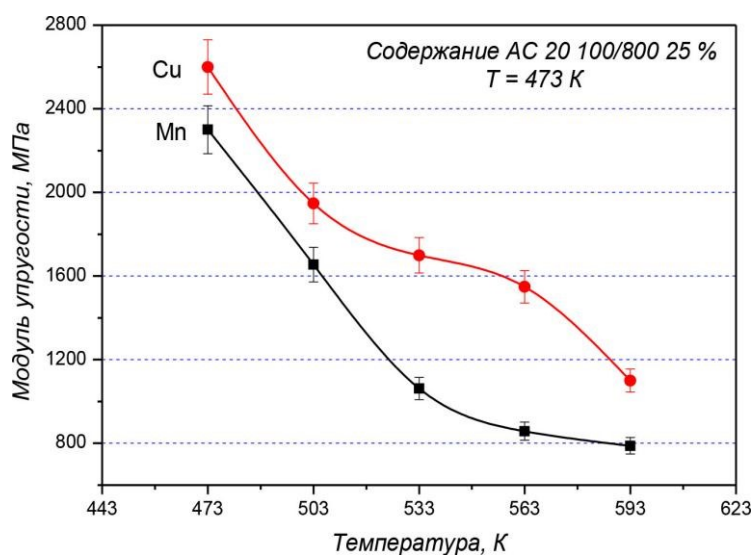


Рис. 4. Температурная зависимость модуля упругости композитов на основе олигомеров, модифицированных комплексными соединениями меди и марганца, наполненных АС20 100/80

вида комплексного соединения металла, использованного для модифицирования олигомера. Поэтому выбор модифицирующего агента может существенно влиять на поведение композита в рабочих условиях. Так, на рис. 4 представлены температурные зависимости модуля упругости композитов.

Важной характеристикой системы выступает температурная зависимость ее физико-механических свойств. Следует отметить, что эпоксидные полимеры, модифицированные производными адамантана и комплексными соединениями металлов, обладают высокой теплостойкостью по сравнению с

полимерами немодифицированных диановых олигомеров. Величины теплостойкости по Вика для полимеров на основе смол с разным содержанием комплексов соединения меди представлены в таблице:

**Влияние комплекса меди в составе олигомера на теплостойкость композита**

Содержание комплекса Cu в олигомере, мас.%	Немодифицированный олигомер	5	10	15	20
Теплостойкость по Вика, К	419	459	528	468	445

Довольно значительный диапазон показателей теплостойкости при относительно узких границах варьирования состава композитов свидетельствует о том, что упомянутые изменения состава (в пределах 5–20 мас.% соединения металла в составе реакционной системы исходного

олигомера) сопровождаются значительными структурными изменениями. В частности, в приведенном диапазоне содержания металлокомплексного соединения может существенно меняться форма вхождения металла полимер: от единичных ионов до кластеров разного размера. Далее, кластеры, являющиеся центральными частицами полиядерных комплексных фрагментов могут, присоединяя мигрирующие ионы или мельчайшие кластеров, переходить в статус ультрадисперсных частиц, включенных в полимер.

### Выводы

Исследованы кинетические закономерности отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров метакрилатом цинка. Обнаружена экстремальная зависимость глубины отверждения от содержания инициатора. Наличие максимума объясняется образованием мицеллоподобных группировок из 6–10 молекул метакрилата цинка.

Получены металлосодержащие теплостойкие полимеры на основе глицидиловых производных адамантана. Подтверждено непосредственное вхождение металлов (меди, марганца) в полимер в виде ионов, а также кластеров размером до 10 нм.

Довольно значительный диапазон показателей теплостойкости при относительно узких границах варьирования состава композитов свидетельствует о том, что упомянутые изменения состава (в пределах 5–20 мас.% соединения металла в составе реакционной системы исходного олигомера) сопровождаются значительными структурными изменениями.

В частности, в приведенном диапазоне содержания металлокомплексного соединения может существенно меняться форма вхождения металла полимер: от единичных ионов до кластеров разного размера. Далее, кластеры, являющиеся центральными частицами полиядерных комплексных фрагментов могут, присоединяя мигрирующие ионы или мельчайшие кластеры, переходить в статус ультрадисперсных частиц, включенных в полимер.

Это позволит регулировать свойства отвержденного инструментального композита и его демпфирующие способности.

*У статті розглядаються кінетичні закономірності затвердіння модифікованих епоксидних олігомерів метакрилатом цинку. Показано утворення в процесі затвердіння міцеллоподібних угруповань з 6-10 молекул метакрилату цинку. Досліджено фізико-механічні властивості композитів. Показана їх висока теплостійкість, підтверджено безпосереднє входження металів (міді, марганцю) в полімер у вигляді іонів, а також кластерів розміром до 10 нм.*

**Ключові слова:** полімерні композити, адамантан, комплекси металів

*The paper deals with kinetic laws of curing modified epoxy oligomers with zinc methacrylate. The formation micelle groups of 6-10 molecules of zinc methacrylate during the curing process is shown. The physico-mechanical properties of the cured composites was studied. Their high thermal resistance is show., Directly joining metals (copper, manganese) in the form of ions and clusters of a size up to 10 nm to the polymer was confirmed.*

**Key words:** polymer composites, adamantane, metal complexes

### Литература

1. Савченко Д. А. Гибридные органо-неорганические полимеры как новый класс инструментальных материалов. Оптимизация синтеза и механизм реакции // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. - Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины. 2013. – вып. 16. – С. 381–389.

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